

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/057745 A1

(51) 国際特許分類: C08F 8/44, C08J 3/24, 3/28, 7/04,  
7/18, H01M 6/18, 6/22, 8/02, 8/06, 10/40, A61K 7/46,  
9/70, 47/30, A01N 25/10, 53/00, C10L 5/14

LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋  
野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13471

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 住谷 隆  
(SUMIYA, Takashi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市  
東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会  
社内 Kyoto (JP). 大谷 和也 (OHTANI, Kazuya) [JP/JP];  
〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番  
地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 山口 武亮  
(YAMAGUCHI, Takeaki) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府  
京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工  
業株式会社内 Kyoto (JP). 藤浦 洋二 (FUJIURA, Youji)  
[JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町  
1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-396347

特願 2002-120323	2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001)	JP
特願 2002-120360	2002 年 4 月 23 日 (23.04.2002)	JP
特願 2002-125646	2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002)	JP
特願 2002-144194	2002 年 5 月 20 日 (20.05.2002)	JP
特願 2002-212251	2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002)	JP
特願 2002-288764	2002 年 10 月 1 日 (01.10.2002)	JP
特願 2002-309174		
	2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)	JP
特願 2002-321540	2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002)	JP
特願 2002-326452		
	2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002)	JP
特願 2002-326888		
	2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002)	JP

(74) 代理人: 吉川 俊雄 (YOSHIKAWA, Toshio); 〒534-0024  
大阪府 大阪市 都島区東野田町 4 丁目 9 番 1 9 号 村  
浜ビル 6 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化  
成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NON-AQUEOUS ABSORBENT AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 非水系吸収体及びその用途

(57) Abstract: A non-aqueous absorbent comprising a crosslinked polymer which contains a structural unit having a carboxyl group and/or a sulfonate group in an amount of 20 to 100% by weight in its molecule and in which from 30 to 100% by mol of the protons in the carboxyl group and/or the sulfonate group have been substituted by onium cations; a non-aqueous gel made of this non-aqueous absorbent and an organic solvent; and a non-aqueous absorbent sheet and a non-aqueous absorbent agent containing the non-aqueous absorbent. Because of having excellent capabilities of absorbing and holding various organic solvents such as alcohols and gelling, these materials are usable for various purposes, for example, lithium batteries, alcohol-based bactericidal materials or alcohol-based bactericides, cold insulating materials or cold insulators, gel sheets for cooling, fuel compositions for solid fuels or solid fuels using the same, fragrance materials or fragrances, patch materials or patches, insecticidal compositions or insecticides, fuel stores for fuel batteries or fuel batteries using the same.

[続葉有]

WO 03/057745 A1



---

(57) 要約:

分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量％含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル％がオニウムカチオンで置換されてなる高分子の架橋体からなる非水系吸収体、及びその非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル、その非水系吸収体を含有する非水系吸収シート、及び非水系吸収剤は、アルコールを始め各種の有機溶媒に対して優れた吸液性能や保液性能、ゲル化力を有するので、リチウム電池、アルコール殺菌材あるいはアルコール殺菌剤、保冷材あるいは保冷剤、冷却ゲルシート、固形燃料用燃料組成物あるいはそれを用いた固形燃料、芳香材あるいは芳香剤、貼付材あるいは貼付剤、殺虫剤組成物あるいは殺虫剤、又は燃料電池用燃料貯蔵物あるいはそれを用いた燃料電池等の各種用途に有用である。

## 明細書

## 非水系吸収体及びその用途

## 技術分野

本発明は、特定の組成の架橋体からなる非水系吸収体及びそれを用いた非水系吸収ゲル、非水系吸収シート、非水系吸収剤に関する。さらに詳しくは、有機溶媒に対する吸収力・ゲル化力が極めて高い非水系吸収体、及び非水系吸収ゲル、非水系吸収シート、非水系吸収剤等の形態、及びこれらを使用した各種用途に関する。

## 背景技術

従来から、ポリアクリル酸ナトリウム塩の架橋体が吸水性樹脂として種々の用途で使用されているが、この組成では、水や尿に関する吸収量は高いものの、有機溶媒に関しては、樹脂が全く膨潤しないため、それら有機溶媒の吸収剤やゲル化剤としては応用されていない。

有機溶媒を吸収する架橋樹脂としては、

- (1) ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルトリアルキルアンモニウムクロリド等の3級又は第4級アミノ基含有モノマーの架橋重合体(特開昭58-154709号公報)、
- (2) 前記3級アミノ基含有モノマーとカルボキシル基を有するビニル単量体の共重合体の架橋体からなるアルコール吸収剤(特開昭60-179410号公報、特開昭60-192717号公報等)、
- (3) 炭素数10~16の1価脂肪族アルコールの(メタ)アクリレートの架橋体や溶解度パラメーター9以下の単量体の架橋体からなる吸油剤(特開平3-221582号公報、特開平4-100539号公報等)、

(4) アルコキシアルキル (メタ) アクリレート等の架橋体やN-ビニルラクタムの架橋体からなる吸液性樹脂 (特開平10-101745号公報、特開平11-35632号公報等)、

(5) N-ビニルアセトアミドの架橋体からなる吸液性樹脂 (特開平4-230250号公報、特開平8-59743号公報) 等が提案されている。

また、リチウム電池やコンデンサーの分野では、通常電解液としてはプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン等の極性有機溶媒が使用されており、電池等の薄型化や破損時の漏液防止等のために、この有機溶媒をゲル化させるニーズが強く、電解液をゲル化させるための高分子として、

(6) ポリアルキレンオキサイド系架橋体 (以下PEO系と称する、特開昭62-285954号公報、特開平6-68906号公報等多数)

、

(7) ポリアクリルニトリル系架橋体 (以下PAN系と称する、特開平8-264205号公報、特開2000-58078号公報、特開2000-223105号公報等)、

(8) ポリアクリル酸エステル系架橋体、

また前記(1)と同様な組成のポリマーを電解液のゲル化剤として使用する方法 (特開2000-331533号公報、2001-123073号公報等) 等が提案されている。

しかしながら、(1)の架橋体はアルコールに対しては比較的高い吸収量を示すものの、アルコール以外の有機溶媒、例えばプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン、トルエン等に関しては吸収量が低いばかりでなく、この種のカチオンポリマーはアミノ基とエステル基の分子内相互作用により、pHが4以上の領域ではエステル基の分解が極めて起こり易く、電解液のゲル化剤等のポリマーの耐久性を要求される用途



には適さない問題点があった。

また、(3)～(8)のポリマーの架橋体に関しては、これらのポリマーは基本的に非イオン系のポリマーであるため、対象とする前記有機溶媒でポリマーの解離が起こらないため、対象の有機溶媒に対する吸収力やゲル化力が弱く、これら有機溶剤を吸収、ゲル化するためには、多量のポリマーの添加が必要となり非経済的であるばかりか、電池やコンデンサー等の用途に使用した場合、多量のポリマーの添加により電解液の電導度が低下したり、電気特性を悪化させたりする等の問題点があった。

更に、リチウム電池やコンデンサーは、携帯電話、コンピューター、各種家電製品等に使用されているが、有機溶媒系の電解液が漏れると、有毒ガスが発生したり、他のIC、半導体等の基盤を汚染したり、場合によっては発火する等の問題がある。これら電解液の漏液の防止に関しては、実用上不織布シート等しか提案されておらず、不織布ではこれら電解液に対する保液量が極めて少なく、多量に漏液が起こった場合は全く防御できず、これら有機溶媒を多量に保液できるシート等に関する開発の要望が強かった。

本発明者らは、上記状況に鑑み鋭意検討した結果、特定組成の架橋体からなる非水系吸収体は前記有機溶媒に対する吸収力・ゲル化力が極めて高く、少量の添加で有機溶媒を多量に吸収、ゲル化できること、また、該非水系吸収体を含有するシートは前記有機溶剤の保液量が極めて高く有機溶媒を多量に保液できることを見出し本発明に到達した。

本発明の目的は、有機溶媒に対する吸収力・ゲル化力が極めて高く、少量の添加で有機溶媒を多量に吸収、ゲル化できる非水系吸収体を提供することである。

別の目的は、この非水系吸収体の各種形態における各種用途を提供することにある。

## 発明の開示

即ち本発明は、分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなることを特徴とする非水系吸収体(B)；該(B)からなる非水系ゲル(C)、非水系吸収シート(D)、非水系吸収剤(E)の形態；並びにアルコール殺菌材あるいはアルコール殺菌剤、保冷材あるいは保冷剤、冷却ゲルシート、固形燃料用燃料組成物あるいはそれを用いた固形燃料、芳香材あるいは芳香剤、貼付材あるいは貼付剤、殺虫剤組成物あるいは殺虫剤、又は燃料電池用燃料貯蔵物あるいはそれを用いた燃料電池、又はリチウム電池等の用途である。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の非水系吸収体(B)は、対象の有機溶媒を吸収、ゲル化させるために、分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を所定量含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンが、所定量オニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなることを特徴とする。つまり、本発明の非水系吸収体(B)は、分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなる。

カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位(a)を形成するモノマー(a')としては、カルボキシル基含有モノマー〔例えば(メタ)アクリル酸、(エタ)アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸

、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ケイ皮酸、及びそれらの無水物等]；スルホン酸基含有モノマー〔例えば脂肪族ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等〕、(メタ)アクリレート型スルホン酸〔スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート等〕及び(メタ)アクリルアミド型スルホン酸〔アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸等〕〕等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を重合して高分子(1)中の構成単位(a)とすることができる。好ましくは炭素数3～30のカルボキシ基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位である。

また、カルボキシ基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を分子内に所定量含有する高分子(1)を得る方法として、上記の構成単位(a)を形成するモノマー(a')を所定量重合する方法の他に、例えば、前記カルボキシ基及び／又はスルホン酸基含有モノマーのエステル化物やアミド化物等の如き容易にカルボキシ基及び／又はスルホン酸基に変更できるモノマーを重合し、加水分解等の方法を用いて、所定量のカルボキシ基やスルホン酸基の構成単位を分子内に導入したもの、カルボキシメチルセルロースに代表されるカルボキシ基、スルホン酸基含有多糖類高分子及び該多糖類と他のモノマーとのグラフト共重合体等を例示することができるが、最終的にカルボキシ基及び／又はスルホン酸基の構成単位を所定量含有するポリマーが得られるものであれば特に限定されない。

本発明において、カルボキシ基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位(a)の高分子(1)中の含有量は、高分子(1)の重量に基づいて20～100重量%である必要があり、好ましくは40～100重量%、より好ましくは60～100重量%である。含有量が20重量%未満であると、後述するオニウムカチオンでカルボン酸やスルホン酸の

プロトンを置換しても対象となる有機溶媒に対する吸収量が低下したり、少量では対象の有機溶媒をゲル化できない場合がある。

本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位（a）以外の構成単位を形成する共重合可能なモノマー（b'）としては、例えば（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数1～30）エステル類〔（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等〕；（メタ）アクリル酸オキシアルキル（炭素数1～4）類〔（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸モノ（ポリエチレングリコール）エステル〔ポリエチレングリコール（以下PEGという）数平均分子量：100～4,000〕、（メタ）アクリル酸モノ（ポリプロピレングリコール）エステル〔ポリプロピレングリコール（以下PPGという）数平均分子量：100～4,000〕、（メタ）アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール（PEG数平均分子量：100～4,000）、（メタ）アクリル酸モノメトキシプロピレングリコール（PPG数平均分子量：100～4,000）等〕、（メタ）アクリルアミド類〔（メタ）アクリルアミド、（ジ）メチル（メタ）アクリルアミド、（ジ）エチル（メタ）アクリルアミド、（ジ）プロピル（メタ）アクリルアミド等〕；アリルエーテル類〔メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル等〕；炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン類〔イソブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソオクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン等〕；炭素数8～20の芳香族ビニル化合物類〔ス

チレン、*t*-ブチルスチレン、オクチルスチレン等] ; その他のビニル化合物 [N-ビニルアセトアミド、カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等]、アミノ基含有モノマー [ジアルキル (アルキルの炭素数: 1~5) アミノエチル (メタ) アクリレート、メタ (アクリロイル) オキシエチルトリアルキル (アルキル炭素数: 1~5) アンモニウムクロリド、プロマイド又はサルフェート等] 及び前記カルボキシル基、スルホン酸基を有するモノマーのアルカリ金属塩、1~3級アミン塩又はアルカノールアミン塩等を挙げることができる。これらのモノマー (b') は、1種又は2種以上を、必要により前記 (a') と所定量の範囲内 (ポリマー構成単位の80%未満) で共重合するのが好ましい。

前記モノマー (b') の中で、モノマーの重合性や生成したポリマーの安定性等の観点から、(メタ) アクリル酸アルキルエステル類、(メタ) アクリル酸オキシアルキル類、アリルエーテル類、 $\alpha$ -オレフィン類、芳香族ビニル化合物類が好ましい。

また、本発明においては、種々の有機溶媒の吸収やゲル化を対象としているため、それら対象となる有機溶剤のSP値 (ソリュビリティパラメーター) に合わせて、有機溶媒とモノマー (b') のSP値との差が5以下のモノマー (b') を選択した方が吸収量やゲル化力が上がりやすいため好ましく、対象とする有機溶媒のSP値と前記モノマー (b') のSP値との差が3以下のものを選択した方がより好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基及び/又はスルホン酸基のプロトンをオニウムカチオンで30~100モル%置換することが必須である。

オニウムカチオンとしては、第4級アンモニウムカチオン (I)、3級スルホニウムカチオン (II)、第4級ホスホニウムカチオン (III)、3級オキソニウムカチオン (IV) からなるカチオンの群から選

ばれる1種又は2種以上である。

第4級アンモニウムカチオン(I)としては、下記(I-1)～(I-11)が挙げられる(以下カチオンは省略する。 )。

(I-1) 炭素数4～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系第4級アンモニウム；

テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ジメチルプロピルアンモニウム、エチルメチルジプロピルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ジメチルジブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等；

(I-2) 炭素数6～30又はそれ以上の芳香族第4級アンモニウム；

トリメチルフェニルアンモニウム、ジメチルエチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム等；

(I-3) 炭素数3～30又はそれ以上の脂環式第4級アンモニウム；

N, N-ジメチルピロジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジエチルピロジニウム、N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N, N-ジエチルモルホリニウム、N, N-ジメチルピペリジニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム等；

(I-4) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム；

1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4

ーテトラエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、4-シアノー1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシ-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム等；

(I-5) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウム；

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-ベンジルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-シアノー1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-カルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-メチルカルボキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-ホルミルメチル-

1, 2-ジメチルイミダゾリウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、N, N'-ジメチルペンゾイミダゾゾリム、N, N'-ジエチルペンゾイミダゾゾリム、N-メチル-N'-エチルペンゾイミダゾリウム等；

(I-6) 炭素数4～30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム；

1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-テトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

(I-7) 炭素数4～30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム；

1, 3-ジメチル-2, 4-もしくは-2, 6-ジヒドロピリミジニウム[これらを1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。]、1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5



ーテトラメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、8ーメチルー1, 8ージアザシクロ[5, 4, 0]ー7, 9(10)ーウンデカジエニウム、5ーメチルー1, 5ージアザシクロ[4, 3, 0]ー5, 7(8)ーノナジエニウム、2ーシアノメチルー1, 3ージメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、3ーアセチルメチルー1, 2ージメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、4ーメチルカルボキシメチルー1, 2, 3ートリメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、4ーメトキシー1, 2, 3ートリメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、4ーホルミルー1, 2, 3ートリメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、3ーヒドロキシエチルー1, 2ージメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム、2ーヒドロキシエチルー1, 3ージメチルー2, 4, (6)ージヒドロピリミジニウム等；

(I-8) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム骨格を有するグアニジウム；

2ージメチルアミノー1, 3, 4ートリメチルイミダゾリニウム、2ージエチルアミノー1, 3, 4ートリメチルイミダゾリニウム、2ージエチルアミノー1, 3ージメチルー4ーエチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー1ーメチルー3, 4ージエチルイミダゾリニウム、2ージエチルアミノー1, 3, 4ートリエチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー1, 3ージメチルイミダゾリニウム、2ージエチルアミノー1, 3ージメチルイミダゾリニウム、2ージエチルアミノー1, 3ージエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7ーテトラヒドロー1, 2ージメチルー2Hーイミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7ーテトラヒドロー1, 2ージメチルー2Hーピリミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5ージヒドロー1, 2ージメチルー2Hーピリミド[1, 2a]イミダゾリニウム、2ージメチルー3ーシアノメチル

ー1ーメチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー3ーメチルカルボキシメチルー1ーメチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー3ーメトキシメチルー1ーメチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー4ーホルミルー1, 3ージメチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー3ーヒドロキシエチルー1ーメチルイミダゾリニウム、2ージメチルアミノー4ーヒドロキシメチルー1, 3ージメチルイミダゾリニウム等；

(I-9) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウム骨格を有するグアニジウム；

2ージメチルアミノー1, 3, 4ートリメチルイミダゾリウム、2ージエチルアミノー1, 3, 4ートリメチルイミダゾリウム、2ージエチルアミノー1, 3ージメチルー4ーエチルイミダゾリウム、2ージエチルアミノー1ーメチルー3, 4ージエチルイミダゾリウム、2ージエチルアミノー1, 3, 4ートリエチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー1, 3ージメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー1ーエチルー3ーメチルイミダゾリウム、2ージエチルアミノー1, 3ージエチルイミダゾリウム、1, 5, 6, 7ーテトラヒドロー1, 2ージメチルー2Hーイミド[1, 2a]イミダゾリウム、1, 5, 6, 7ーテトラヒドロー1；2ージメチルー2Hーピリミド[1, 2a]イミダゾリウム、1, 5ージヒドロー1, 2ージメチルー2Hーピリミドー[1, 2a]イミダゾリウム、2ージメチルアミノー3ーシアノメチルー1ーメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノーアセチルー1, 3ージメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー4ーメチルカルボキシメチルー1, 3ージメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー4ーメトキシー1, 3ージメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー3ーメトキシメチルー1ーメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー3ーホルミルメチルー1ーメチルイミダゾリウム、2ージメチルアミノー4ー

ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム等；

(I-10) 炭素数4～30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジウム；

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド[1, 2a]ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]ピリミジニウム、2, 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

(I-11) 炭素数4～30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム骨

格を有するグアニジウム；

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム等；

3級スルホニウムカチオン（I I）としては、下記（I I - 1）～（I I - 3）が挙げられる。

（I I - 1）炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系3級スルホニウム；

トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、エチルジメチルスルホニウム、ジエチルメチルスルホニウム等；

（I I - 2）炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系3級スルホニウム；

フェニルジメチルスルホニウム、フェニルエチルメチルスルホニウム、フェニルメチルベンジルスルホニウム等；

（I I - 3）炭素数3～30又はそれ以上の脂環式3級ホスホニウム；

メチルチオラニウム、フェニルチオラニウム、メチルチアニウム等；

第4級ホスホニウムカチオン（I I I）としては、下記（I I I - 1）～（I I I - 3）が挙げられる。

（I I I - 1）炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系第4級ホスホニウム；

テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メチルトリエチルホスホニウム、メチルトリプロピルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム、ジメチルジプロピルホスホニウム、ジメチルジブチルホスホニウム、トリメチルエチルホスホニウム、トリメチルプロピルホスホニウム、トリメチルブチルホスホニウム等；

（I I I - 2）炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系第4級ホスホニウム；

トリフェニルメチルホスホニウム、ジフェニルジメチルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム等；

(I I I - 3) 炭素数 3 ~ 30 又はそれ以上の脂環式第 4 級ホスホニウム;

1, 1-ジメチルホスホラニウム、1-メチル-1-エチルホスホラニウム、1, 1-ジエチルホスホラニウム、1, 1-ジメチルホスホリナニウム、1-メチル-1-エチルホスホリナニウム、1, 1-ジエチルホスホリナニウム、1, 1-ペンタエチレンホスホリナニウム等;

第 3 級オキソニウムカチオン (I V) としては、下記 (I V - 1) ~ (I V - 3) が挙げられる。

(I V - 1) 炭素数 1 ~ 30 又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系第 3 級オキソニウム;

トリメチルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、エチルジメチルオキソニウム、ジエチルメチルオキソニウム等;

(I V - 2) 炭素数 6 ~ 30 又はそれ以上の芳香族系第 3 級オキソニウム;

フェニルジメチルオキソニウム、フェニルエチルメチルオキソニウム、フェニルメチルベンジルオキソニウム等;

(I V - 3) 炭素数 3 ~ 30 又はそれ以上の脂環式第 3 級オキソニウム;

メチルオキソラニウム、フェニルオキソラニウム、メチルオキサニウム等;

これらの中で、好ましいオニウムカチオンは (I) であり、より好ましいものは (I - 1)、(I - 4) 及び (I - 5) であり、さらに好ましいのは (I - 4) 及び (I - 5) である。

これらオニウムカチオンは、1 種又は 2 種以上を併用しても良い。

本発明において、オニウムカチオンを高分子に導入する方法は、例えば高分子のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンを前記オニウムカチオンにより置換する方法が挙げられる。オニウムカチオンに

より、プロトンを置換する方法としては、所定量をオニウムカチオンに置換できる方法であればいずれの方法でも良いが、例えば、上記オニウムカチオンの水酸化物塩（例えば、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド等）やモノメチル炭酸化物塩（例えば、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムモノメチル炭酸塩等）をカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有する高分子に添加し、必要により脱水や脱炭酸、脱メタノールを行うことにより容易に置換可能である。また、モノマーの段階で同様に置換しても良い。

オニウムカチオンによる置換の段階に関しては、例えば、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有するモノマーをオニウムカチオンで置換した後重合する方法や、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する高分子を作成した後酸のプロトンをおニウムカチオンで置換する方法等を挙げることができるが、最終的な高分子のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンを置換されるのであればいずれの段階で行ってもよい。

本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンを前記オニウムカチオンにより置換する度合い（置換度）は、最終品の用途（例えば、非水系吸収シートや非水系吸水剤、電解液のゲル化剤等の用途）によって種々異なるが、置換度は30～100モル％である必要があり、好ましくは50～100モル％、より好ましくは70～100モル％である。また、用途がリチウム塩を含有するリチウム電池のゲル化剤の場合は、活性プロトンを低減する観点から、置換度は90～100モル％と高い方が特に好ましい。

オニウムカチオンによる置換度が30モル％未満では、高分子（1）のカルボキシル基、スルホン酸基及びオニウムカチオンの解離が低すぎて膨潤力やゲル化力が低かったり、用途によっては活性プロトンが多すぎて電気特性を低下させたりする場合がある。

本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を所定量含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基が所定量オニウムカチオンで置換された前記高分子（１）は、最終的には何れかの段階で架橋して架橋体とする。

架橋の方法としては、公知の方法で良く、例えば、下記（i）～（v）の方法を挙げることができる。

（i）共重合性架橋剤による架橋；

前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー（a'）、該モノマーのオニウムカチオン置換体、必要により共重合する他のモノマー（b'）と共重合可能な又は分子内に２重結合を２ヶ以上有する共重合性架橋剤〔ジビニルベンゼン等の多価ビニル型架橋剤、N，N'-メチレンビスアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド型架橋剤、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等の多価アリルエーテル型架橋剤、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価（メタ）アクリル酸エステル型架橋剤等〕を共重合して架橋する方法。

（i i）反応性架橋剤による架橋；

カルボキシル基及び／又はスルホン酸基又はそのオニウムカチオン置換体を有するモノマー、必要により共重合するモノマーの官能基等と反応しうる官能基を分子内に２つ以上有する反応性架橋剤〔4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の多価イソシアネート型架橋剤、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等の多価エポキシ型架橋剤、グリセリン等の多価アルコール型架橋剤、ヘキサメチレンテトラミンやポリエチレンイミン等の多価アミン、イミン型架橋剤、エピクロルヒドリン等のハロエポキシ型架橋剤、硫酸アルミニウム等の多価金属塩型架橋剤等〕を用いて架橋する方法。

（i i i）重合反応性架橋剤による架橋；

前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー（a'）、



該モノマーのオニウムカチオン置換体、必要により共重合する他のモノマー（b'）と共重合可能な又は分子内に2重結合を有し、且つカルボキシル基及び／又はスルホン酸基又はそのオニウムカチオン置換体を有するモノマー、必要により共重合するモノマーの官能基等と反応しうる官能基を分子内に有する重合反応性架橋剤〔グリシジルメタクリレート等のグリシジル（メタ）アクリレート型架橋剤、アリルグリシジルエーテル等のアリルエポキシ型架橋剤等〕を用いて架橋する方法。

（iv）照射による架橋；

前記高分子（1）に紫外線や、電子線、 $\gamma$ 線等の照射線を照射して高分子（1）を架橋する方法や前記モノマーに紫外線や、電子線、 $\gamma$ 線等の照射線を照射し重合と架橋を同時に行う方法等。

（v）加熱による架橋；

前記高分子（1）を100℃以上に加熱して、高分子（1）の分子間で熱架橋〔加熱によるラジカルの発生による炭素間の架橋や官能基間での架橋〕する方法等。

これらの架橋方法の中で好ましいものは、最終品の用途、形態によって異なるが、総合的に考えると（i）、（ii）及び（iv）である。

前記共重合性架橋剤の中で好ましいものは、（メタ）アクリルアミド型架橋剤、多価アリルエーテル型架橋剤、多価（メタ）アクリル酸エステル型架橋剤であり、より好ましいものは、多価アリルエーテル型架橋剤である。

前記反応性架橋剤の中で好ましいものは、多価イソシアネート型架橋剤及び多価エポキシ型架橋剤であり、より好ましいものは分子内に3個以上の官能基を有する多価イソシアネート型架橋剤又は多価エポキシ型架橋剤である。

架橋度に関しては、使用する目的によって適宜選択できるが、共重合性架橋剤を使用する場合は、全モノマー重量に対して、0.001～1

0重量%が好ましく、0.01～5重量%がより好ましい。

反応性架橋剤を使用する場合の添加量は、本発明の架橋体を利用して作成する物の種類によって好ましい添加量が異なり、後述する非水系吸収シートや非水系吸収剤を作成する場合は、全ポリマー重量に対して0.001～10重量%が好ましく、後述する有機溶媒を含有した一体化したゲルを作成する場合は、0.01～50重量%が好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー、該モノマーのオニウムカチオン置換体及び必要により共重合する他のモノマー（b'）の重合方法も公知の方法で良く、例えば、前記の各モノマー及び生成するポリマーが溶解する溶媒中での溶液重合法、溶媒を使用せずに重合する塊状重合法、乳化重合法等を例示することができる。この中で好ましいものは、溶液重合法である。

溶液重合による有機溶媒は、使用するモノマーやポリマーの溶解性により適宜選択できるが、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクトン類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のカルボン酸エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及び水等を挙げることができる。これらの溶媒は1種又は2種以上を混合して使用しても良い。

溶液重合における重合濃度も特に限定はなく目的の用途によって種々異なるが、1～80重量%が好ましく、5～60重量%が更に好ましい。

重合開始剤も通常のもので良く、アゾ系開始剤〔アゾビスイソプロチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビス（2，4-ジメチルパレロニトリル）、アゾビス（2-アミジノプロパン）ジハイドロクロライド

、アゾピス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕等〕、過酸化物系開始剤〔過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、過酸化水素等〕、レドックス開始剤〔上記過酸化物系開始剤と還元剤(アスコルビン酸や過硫酸塩)の組み合わせ等〕を例示することができる。

他の重合方法としては、光増感開始剤〔ベンゾフェノン等〕を添加し紫外線等を照射する方法、 $\gamma$ 線や電子線等の放射線を照射し重合する方法等を例示することができる。

重合開始剤を使用する場合の開始剤の添加量は、特に限定はないが、使用するモノマーの総重量に対して、0.0001～5重量%が好ましく、0.001～2重量%が更に好ましい。

重合温度も目的とする分子量や開始剤の分解温度、使用する溶媒の沸点等により種々異なるが、-20～200℃が好ましく、0～100℃が更に好ましい。

本発明の非水系吸収体(B)は上記の様にして得られる架橋体(A)からなることを特徴とし、その目的によって種々の形態に加工でき特に限定はないが、好ましい形態としては粒子状、シート状の形態を挙げることができる。

以下、好ましい形態の作成方法について説明するが、形態によりその作成方法等や好ましい方法等が若干異なるので、それぞれについて説明する。

#### (形態)

本発明の架橋体(A)からなる非水系吸収体(B)を粒子状とする場合、その粒子径は、平均粒径で1～5,000 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは50～2,000 $\mu$ mである。

粒子状の形態を得る方法としては、最終的に粒子状になれば特に限定はないが、例えば、下記（i）～（iv）等の方法が挙げられる。

（i） 必要により溶媒を用いて、前記共重合性架橋剤を共重合して高分子（1）の架橋体（A）からなる非水系吸収体（B）を作成し、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

（ii） 必要により溶媒を用いて、重合して高分子（1）を作成した後、前記反応性架橋剤又は照射等の手段により、高分子（1）を架橋した後、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

（iii） 前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー（a'）及び必要により他モノマー（b'）を前記共重合性架橋剤の存在下、必要により溶媒を用いて共重合して架橋した高分子化した後、前記オニウムカチオン化合物を添加し、酸基のプロトン在所定量オニウムカチオンに置換した後、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

（iv） 前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー（a'）及び必要により他モノマー（b'）を前記共重合性架橋剤の存在下必要により溶媒を用いて共重合して架橋せずに高分子化した後、前記オニウムカチオン化合物及び反応性架橋剤や照射を行うことにより、酸基のプロトンを置換すると同時に高分子を架橋し、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

上記の架橋体（A）からなる非水系吸収体（B）の形状を粒子状にする過程で、必要により行う乾燥は、公知の乾燥方法で良く、例えば通気乾燥（循環乾燥機等）、透気乾燥（バンド型乾燥機等）、減圧乾燥（減圧乾燥機等）、接触乾燥（ドラムドライヤー等）等を挙げることができ

る。

乾燥する場合の乾燥温度に関しては、ポリマー等の劣化や過度の架橋が起こらなければ特に限定はないが、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

形状を粒子状とする場合の、粉碎方法も公知の方法で良く、例えば、衝撃粉碎（ピンミル、カッターミル、ボールミル型粉碎機やACMパルペライザー等の高速回転型粉碎機等）、空気粉碎（ジェット粉碎機等）、凍結粉碎等の方法を挙げることができる。

この様に粒子状化した架橋体（A）からなる非水系吸収体（B）は、有機溶媒を吸収する能力があり、非水系吸収剤（E）として利用できる。

本発明の非水系吸収体（B）の保液量は、対象とする有機溶媒の種類や前記ポリマー組成、又ゲル強度等により種々変化し、該（B）を非水系吸収剤（E）として使用する場合はプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エタノール及びメタノールから選ばれる有機溶媒に対する保液量を $10 \sim 1,000 \text{ g/g}$ に設計するのが好ましく、より好ましくは $50 \sim 900 \text{ g/g}$ である。保液量が、 $10 \text{ g/g}$ 以上では、従来の非イオン系吸収剤に比べ保液量が大幅に大きく、 $1,000 \text{ g/g}$ 以下であると有機溶媒を保液した吸収剤のゲル強度が弱すぎるという問題がない。

本発明の別の発明は、上記のような非水系吸収体（B）及び有機溶媒（2）からなる非水系ゲル（C）である。

この非水系ゲル（C）における前記非水系吸収体（B）／有機溶剤の比率は、好ましくは $0.1 \sim 99 / 1 \sim 99.9$ 重量％であり、より好ましくは $0.5 \sim 50 / 50 \sim 99.5$ 重量％、さらに好ましくは $1 \sim 30 / 70 \sim 99$ 重量％であり、最も好ましくは $1 \sim 20 / 80 \sim 99$ 重量％である。該（B）の比率が、 $0.1$ 重量％以上であると生成した

非水系ゲル（C）のゲル強度が弱くなく全体を十分ゲル化でき、99.9重量%以下であると電解液のゲル化等に使用した場合、ゲルの導電性が低下したり、必要とする電解液や後述する電解質の添加量が低すぎて容量不足になることがない。

本発明の非水系ゲル（C）に使用する有機溶媒（2）としては、前記の有機溶媒と同じものが挙げられ、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール系有機溶媒、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系有機溶媒、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、ジエチルエーテル、ジトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶媒類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系有機溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のカルボン酸エステル系有機溶媒、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系有機溶媒、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム系有機溶媒等を挙げることができる。

これらの中で好ましい有機溶媒は、リチウム電池等の溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン；コンデンサー等の溶媒である $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクタム；固形燃料や着火剤の溶媒であるメタノール、エタノール、プロパノール；その他にトルエン、キシレン、プロピレングリコール等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

本発明において、更にこれらの有機溶媒は、必要によりリチウム電池等に使用される電解質であるリチウム等の塩を前記有溶媒中に含有した溶媒であっても良い。

前記有機溶剤中に含有する好ましいリチウム塩の種類としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3$

$\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の中の1種又は2種以上が挙げられ、より好ましい塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 及び／又は $\text{LiPF}_6$ である。

必要により添加するリチウム塩の含有量は、その目的や必要性、 $\text{Li}$ 溶解性等により種々選択できるが、前記有機溶媒の重量中に、0.5～50重量%含有したものが好ましく、より好ましくは、1～20重量%含有した溶媒である。

尚、本発明において、前記リチウム塩を含有する有機溶媒を使用する場合、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンがリチウム塩と反応する可能性があるため、この場合のオニウムカチオンによるプロトンの置換度は、90～100モル%が好ましく、98～100モル%の置換が更に好ましい。

本発明の非水系ゲル(C)の作成方法としては、例えば下記の(v)～(viii)が挙げられるが、(vi)や(viii)等に挙げた方法で一体化したゲルを作成するのが好ましい。

(v) 前述した本発明の粒子状の非水系吸収体(B)に所定量の該有機溶媒(2)を添加する方法；

(vi) 該非水系吸収体(B)を含有するシートに該有機溶媒(2)を添加する方法；

(vii) 前記高分子(1)を該有機溶媒(2)に溶解し、該高分子(1)を前記架橋剤による架橋、紫外線・放射線(電子線、 $\gamma$ 線等)の照射による架橋、加熱による架橋の何れかの架橋手段で架橋することにより一体化したゲルとする方法；

(viii) 該有機溶媒(2)中で、前記オニウムカチオンで30～100モル%のプロトンを置換したカルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー20～100重量%、及び必要により他の共重合可能なモノマーを0～80重量%とを、前記共重合性架橋剤の存在下重合することにより一体化したゲルとする方法。

非水系吸収体（B）及び前記有機溶媒（2）からなるゲルの形態は、その目的や用途に応じて適宜選択することができ、形状としては、例えば、シート状、ブロック状、球状、円柱状等の形状を例示することができる。これらの中で好ましい形状は、シート状又はブロック状であり、特に携帯電話やコンピューターのゲル電池として使用する場合はシート状が好ましい。

シート状ゲルとする場合のゲルの厚みは、 $1 \sim 10,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ がより好ましい。シート状ゲルの巾や長さに関しては、その使用目的や場所、用途等に合わせて適宜選択すればよい。

これらの形状のゲルの作成方法も、特に限定されず、例えば作成したい形状に合わせた容器中やセルの中でゲル化させる方法や、離型紙、フィルム、不織布等の上に、前記高分子（1）やモノマー等と該有機溶媒（2）との混合物を積層又はコーティング等の方法によりシート状のゲルを作成する方法等を例示できる。

本発明の非水系吸収体（B）若しくは非水系吸収剤（E）及び／又は非水系ゲル（C）は、少量で多量のリチウム電池用の有機溶媒をゲル化できるため、そのため電解液の比率アップが可能となり、その結果としてイオン伝導度のアップが可能となるため、リチウム電池用のゲル化剤として好適に使用することができる。

次に本発明の非水系吸収体（B）の形状をシート状とする場合に関して説明する。

本発明の非水系吸収シート（D）は、上記のような非水系吸収体（B）、及び不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる基材からなる。

シート状にする方法としては、例えば、下記（ix）～（xi）の方法を挙げることができる。



(ix) 前記粒子状の非水系吸収体 (B) を不織布や紙等の間に挟み込んでサンドイッチシートとする方法。

(x) 前記高分子 (1) の未架橋体を不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材に含浸及び／又は塗工した後、前記架橋剤による架橋、紫外線・放射線（電子線、 $\gamma$ 線等）の照射による架橋、加熱による架橋の群から選ばれる1つ又は2以上の架橋手段を用いて高分子 (1) を架橋するとともに、必要により溶媒を留去しシート化する方法。

(xi) 30～100モル%のプロトンを前記オニウムカチオンで置換したカルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー20～100重量%、他の共重合可能なモノマーを0～80重量%、前記架橋剤からなる混合溶液を、不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材に、含浸及び／又は塗工した後、該基材を重合開始剤及び／又は紫外線・放射線（電子線、 $\gamma$ 線等）の照射による架橋、加熱による架橋の群から選ばれる1つ又は2以上の架橋手段を用いて重合し、必要により溶媒を留去することによりシート化する方法。

これらの方法の中で、シートの厚みの調整の容易さや吸収速度等の観点から、(x) 又は (xi) の方法を用いることが好ましい。

形状をシートとした場合の厚みは、1～5,000 $\mu$ mが好ましく、5～2,000 $\mu$ mがより好ましく、10～1,000 $\mu$ mがさらに好ましい。シートの厚みが、1 $\mu$ m以上であると前記非水系吸収体 (B) の目付量も十分となり、5,000 $\mu$ m以下ではシートの厚みも十分である。

シートの長さや巾に関しては、使用する目的や用途により適宜選択でき、特に限定はないが、好ましい長さは0.01～10,000m、好ましい巾は0.1～300cmである。

前記シートにおける本発明の非水系吸収体 (B) の目付量に関しては

、特に限定されないが、対象とする有機溶媒の吸収・保液能力、また厚みが厚くなりすぎないこと等を加味すると、目付量は、 $10 \sim 3,000 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 1,000 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

本発明において、形態をシート状とするために必要により使用する不織布、織布、紙、フィルム等の基材は公知のもので良く、例えば、目付量が $10 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 程度の合成繊維及び／又は天然繊維からなる不織布又は織布、紙（上質紙、薄葉紙、和紙等）、合成樹脂からなるフィルム及びこれらの2つ以上の基材及びこれらの複合体を例示することができる。

これらの基材の中で、好ましいものは、不織布及び不織布とフィルムとの複合体であり、より好ましいものは、片面が不織布で片面が透液性のないフィルムからなる複合体である。

本発明において、これら基材の厚みは、好ましくは $1 \sim 5,000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 2,000 \mu\text{m}$ である。厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上であると、所定量の前記高分子（1）の含浸や塗工が容易になり、一方厚みが $5,000 \mu\text{m}$ 以下であるとシートが厚すぎず使いやすい。

基材への、高分子（1）の塗工方法や含浸方法は、公知の方法で良く例えば、通常のコーティングやパディング等の方法を適用すれば良く、コーティングやパディング処理を行った後、重合や希釈、粘度調整等の為に使用した溶媒を、必要により乾燥等の方法で留去しても良い。

この様にして、作成した本発明の非水系吸収体（B）を含有するシートは、有機溶媒を効率よく吸収するので、非水系吸収シート（D）として用いられ、主に有機溶媒やリチウム1次電池、2次電池、コンデンサー用の有機溶媒系電解液の非水系吸収シートや漏れ防止シート等の目的で使用される。

この非水系吸収シート（D）は、吸収量も使用目的により種々異なるが、リチウム電池の代表的な溶媒であるプロピレンカーボネートに対す

る保液量（遠心脱水後の吸収量）が $0.1 \sim 100 \text{ g/cm}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \text{ g/cm}^2$ であることがより好ましい。保液量が $0.1 \text{ g/cm}^2$ 以上であると電解液等を十分に保液でき、 $100 \text{ g}$ 以下であると有機溶媒を吸収したシートが厚くなりすぎない。

本発明において、前記非水系吸収体（B）をリチウム電池用のゲル電解質として使用することができるが、電極との接触性（界面インターフェイス）の観点から、シート状とした架橋体（A）に前記のリチウム電解質を含有した有機溶媒を吸収させたものや、非水系吸収体（B）と前述のリチウム電解質を含有した有機溶媒からなる一体化した非水系ゲル（C）をゲル電解質として使用すればよい。

#### （用途例）

以上のことから、本発明の非水系吸収体（B）は、上記各種形態下で電子電気機器や自動車用の有機溶媒系電池やコンデンサー、キャパシタ等の漏れ防止シート及び止液剤、着火剤、有機溶媒系の電池やコンデンサーのゲル電解質電池、アルコール殺菌材あるいはアルコール殺菌剤、保冷材あるいは保冷剤、冷却ゲルシート、固形燃料用燃料組成物あるいはそれを用いた固形燃料、芳香材あるいは芳香剤、貼付材あるいは貼付剤、殺虫剤組成物あるいは殺虫剤、又は燃料電池用燃料貯蔵物あるいはそれを用いた燃料電池等の幅広い用途に有用である。また、特に非水系吸収シート（D）はリチウム一次電池、リチウム2次電池又はコンデンサーの電解液に有用である。

上記用途例の中で、アルコール殺菌材及びアルコール殺菌剤、保冷材及び保冷剤、冷却ゲルシート、固形燃料用燃料組成物及びそれを用いた固形燃料、芳香材及び保冷剤、貼付材及び貼付剤、殺虫剤組成物及び殺虫剤、又は燃料電池用燃料貯蔵物及びそれを用いた燃料電池について以下に詳細に記載する。

### [アルコール殺菌材及びアルコール殺菌剤]

アルコール殺菌材は、非水系吸収体（B）とアルコール系溶媒からなるものであるが、その目的によって種々の形態に加工でき、特に限定されないが、好ましい形態としては上記の粒子状、シート状、一体ゲル化の形態を挙げることができる。本発明において、アルコール系溶媒とは、水と任意の割合で混合可能な水溶性アルコール単独又はこれと水との混合液のことであり、このような溶媒であれば特に限定はないが、好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（以下IPAと略記する）からなる群から選ばれる1つ又は2つ以上のアルコールと水との混合物であり、特に好ましくはエタノールと水との混合液である。

アルコール殺菌材のアルコール系溶媒の吸収量は、例えばエタノール及び／又はメタノールに対する吸収量を10～1,000g/gに設計するのが好ましく、50～900g/gに設計するのがより好ましい。吸収量が10g/g以上であれば、従来の非イオン系吸収剤に比べ保液量が大幅に大きく、1,000g/g以下であるとアルコール系溶媒を保液したアルコール殺菌材のゲル強度が弱すぎるという問題がない。

アルコール殺菌材の形状をシート状とする場合は上記の非水系吸収体（B）をシート状にする場合と同じでよい。すなわち、シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、目付量に関して前記と同じでよい。但し、基材の中で好ましいものは、不織布及び不織布とプラスチックフィルム、金属フィルムとの複合体であり、より好ましいものは片面が不織布であり、もう片面が透液性のないプラスチックフィルム、金属フィルムからなる複合体である。また、基材の厚み、基材への高分子（1）の塗工方法や含浸方法等も前記と同じでよい。この様にして作成されたアルコール殺菌材は、シート状の本発明の非水系吸水体（B）を含有し、アルコ

ール系溶媒を効率よく吸収してなるので、シート型アルコール殺菌剤として好適に用いられる。

別の形態は、前記非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなる一体ゲル化型アルコール殺菌材である。

一体ゲル化型アルコール殺菌材の作成方法としては、例えば、（v）前述した粒子状の非水系吸収体（B）に所定量のアルコール系溶媒を添加する方法；（v i）該非水系吸収体（B）を含有するシートにアルコール系溶媒を添加する方法でも良いが、これらのアルコール含有ゲルは、前記の（v i i）や（v i i i）等に挙げた方法で一体化したゲルを作成することが好ましい。

この一体ゲル化型アルコール殺菌材における前記非水系吸収体（B）／アルコール系溶媒の比率は、好ましくは0.1～99／1～99.9重量％であり、より好ましくは0.5～50／50～99.5重量％、さらに好ましくは1～30／70～99重量％であり、最も好ましくは1～20／80～99重量％である。該非水系吸水体（B）の比率が、0.1重量％以上であると生成したアルコール含有ゲルのゲル強度が弱くなく、全体をゲル化できない場合がなく、一方含有量が99重量％以下であると一体ゲル化型アルコール殺菌材として十分使用できる。

本発明の非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなる一体化ゲルの形態は、その目的や用途に応じて適宜選択することができ、形状としては、例えば、シート状、ブロック状、球状、円柱状等の形状を例示することができる。これらの中で好ましい形状は、シート状又はブロック状であり、食品保存用のアルコール殺菌剤として使用する場合はシート状が好ましい。シート状ゲルとする場合のゲルの厚みは、1～10,000  $\mu\text{m}$ が好ましく、10～1,000  $\mu\text{m}$ がより好ましい。シート状のゲルの巾や長さに関しては、その使用目的や場所、用途等に合わせて適宜選択すればよい。

これらの形状のゲルの作成方法も特に限定されず、例えば作成したい形状に合わせた容器中やセルの中でゲル化させる方法や、離型紙、フィルム、不織布等の上に、前記高分子（１）やモノマー等とアルコール系溶媒の混合物を積層又はコーティング等の方法によりシート状のゲルを作成する方法等を例示できる。

また、アルコール殺菌材には、触感を改良するために、必要に応じてポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、ポリアクリル酸塩の架橋体、デンプンアクリル酸塩グラフト体等の吸水性高分子、プルラン、カラギーナン等の天然系増粘剤を添加しても良い。

また別の発明は、前記アルコール殺菌材を、少なくとも一部はアルコール系溶媒の蒸気、好ましくはエタノールの蒸気を透過できるような基材（以下、蒸気透過性基材と呼ぶ。）からなる外装材に収納してなるアルコール殺菌剤である。

ここで、上記のアルコール系溶媒の蒸気透過性基材とは、アルコール系溶媒蒸気透過度、好ましくはエタノール蒸気透過度が  $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （ $50\% \text{ RH} / 40^\circ \text{C}$ ）以上の基材であることが好ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （ $50\% \text{ RH} / 40^\circ \text{C}$ ）以上の基材であることがより好ましく、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （ $50\% \text{ RH} / 40^\circ \text{C}$ ）以上の基材であることがさらに好ましい。ここで、アルコール系溶媒蒸気透過度とは、温度  $40^\circ \text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の環境下で  $24$  時間の間にその基材  $1 \text{ m}^2$  当りを通過するアルコール系溶媒蒸気量（ $\text{g}$ ）で示されるもので、その値は、一般に樹脂のフィルムの水蒸気透過量の測定に使用される  $\text{JIS-Z-0208}$  に準じて測定される。このような基材として使用される材料としては、紙、不織布、有孔プラスチックフィルム、微多孔膜等の、孔や間隙のあるシート状物、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合物（ $\text{EVA}$ ）、エチレン-ビニルアルコ

ール共重合物（EVAL）、ポリビニルアルコール、アイオノマー、ナイロン、三酢酸セルロース等の無孔フィルム、あるいはこれらをラミネートしたものなどが用いられ、中身が通過漏出しないものであればよく、必要に応じて耐水、耐油処理、印刷等を施してもよい。

あるいは基材のうち、一部をアルコール系溶媒蒸気不透過性とすることもできる。この場合、中身が通過漏出しないようなシートであればよく、その材質は特に限定されない。

このアルコール殺菌剤には、前記非水系吸収体（B）、前記アルコール系溶媒以外の物質を前記外装材中に共存させても良い。例えば、前記非水系吸収体（B）以外の、前記アルコール系溶媒を吸収する樹脂や、二酸化ケイ素、バーミキュライト等のエタノール担持体、鉄粉と食塩等の酸化促進剤からなる脱酸素剤、ポリアリルアミンや陰イオン交換樹脂等のアルデヒド吸着剤、エチレン吸着剤、エチレン発生剤、香料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記脱酸素剤、アルデヒド吸着剤、エチレン吸着剤、エチレン発生剤、香料等を共存させる方法としては、アルコール殺菌剤の殺菌・消毒効果やそれ以外の共存物の効果を妨げなければ特に限定されないが、例えばこれらの物質をアルコール殺菌材組成物とあらかじめ混合してから前記外装材に収納して、（外装材／前記非水系吸水体（B）＋共存物質／外装材）なる構造の積層シートとしても良いし、あるいはこれらの共存物質を前記非水性吸収体（B）と別個の層に収納しても良い。この場合、前記非水性吸収体（B）層と共存物質層との間にシート等を介在させて、（外装材／前記非水性吸収体（B）層／介在シート／共存物質層／外装材）なる構造の積層シートとしても良い。

本発明のアルコール殺菌材中の非水系吸収体（B）は、少量で多量のアルコール系溶媒をゲル化できるため、アルコール系溶媒を多量に保持することが可能となり、長時間にわたって消毒、殺菌効果が持続するた

め、シート型アルコール殺菌剤、一体ゲル化型アルコール殺菌剤等のアルコール殺菌剤として好適に使用することができる。

また、前記アルコール殺菌材を、少なくとも一部はアルコール系溶媒の蒸気を透過できるような基材からなる外装材に収納してなるアルコール殺菌剤は、中身の通過漏出による汚染の心配がなく、また蒸気通過量を調節した外装材に収納することによって、さらに長時間にわたって消毒、殺菌効果が持続するため、これと食品とをアルコール系溶媒蒸気保持性の容器の中に収納することにより食品を処理するのに用いられ、中でも特にパン、菓子、加工食品、乾物、穀物等の鮮度保持等に好適に使用することができる。

#### 〔保冷材及び保冷剤〕

本発明の保冷材は、非水系吸収体（B）とアルコール系溶媒からなるものであるが、使用するアルコール系溶媒は、前記のアルコール殺菌材に用いるものと同じでよい。

保冷材のアルコール吸収量は上記アルコール殺菌材の場合と同様に設計すれば問題はない。保冷材の形状をシート状とする場合はアルコール殺菌材の場合と同様に前記のシート状にする場合と同じでよい。形態をシート状とするために必要により使用する、不織布、織布、紙、フィルム等の基材は公知のもので良く、例えば、目付量が10～500g程度の合成繊維及び／又は天然繊維からなる不織布又は織布、紙（上質紙、薄葉紙、和紙など）、合成樹脂からなるフィルム及びこれらの2つ以上の基材及びこれらの複合体を例示することができる。これらの基材の中で、好ましいものは、不織布及び不織布とフィルムとの複合体であり、特に好ましいものは、片面が不織布で片面が透液性のないフィルムからなる複合体である。シートの厚み、長さ、巾に関しては上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。基材の厚み、基材への高分子（1）の塗工



方法や含浸方法等も上記アルコール殺菌材と同じでよい。この様にして作成された保冷材は、本発明の非水系吸収体（B）を含有するシート状の形態を有しており、アルコール系溶媒を効率よく吸収してなるので、凍結時においても柔軟性を保持し、長時間にわたって保冷効果が持続するため、保冷剤として好適に使用することができる。

別の形態は、前記非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなる一体ゲル化型保冷材である。この一体ゲル化型保冷材における前記非水系吸収体（B）／アルコール系溶剤の比率、作成方法も上記一体ゲル化型アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

このときの非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなるゲルの形態、その作成方法についても上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。触感を改良するために、保冷材に添加するものも上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。アルコール系溶媒中にさらに凝固点降下物質を加えることにより、凝固点をさらに下げることができ、より低温での柔軟性を維持することが可能になる。このような凝固点降下物質としては、多価アルコール（ソルビトール等）、尿素等の有機物や塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硝酸アンモニウム等の無機塩等が挙げられるが、凝固点降下作用があり、アルコール系溶媒に溶解するような物質であれば特に限定されず、好ましくは無機塩である。アルコール系溶媒に添加される凝固点降下物質の量も、アルコール系溶媒に溶解し、凝固点降下作用が発揮されれば特に限定されない。また、冷却感をさらに増す目的で、メントール等を配合してもよく、また誤飲防止のために、苦み成分として、尿素、フェニル尿素、カフェイン、ナリンギン、ニコチン、テヌリン、ラクツシン、マルピイン、アマロゲンチン、スウェルシド、アウクピン、ログニン、コルコリン、カステリン、ジャスミニン、安息香酸デナトニウム等を配合してもよい。

また、別の発明は、前記保冷材を、アルコールの蒸散を抑えるために

アルコール系溶媒の蒸気、好ましくはエタノールの蒸気を透過しないような基材（以下、蒸気不透過性基材と呼ぶ。）からなる外装材に収納してなる保冷剤である。

ここで、アルコール系溶媒の蒸気の蒸気不透過性基材とは、アルコール系溶媒蒸気透過度、例えばエタノール蒸気透過度が  $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （50%RH/40℃）以下の基材であることが好ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （50%RH/40℃）以下の基材であることがさらに好ましく、 $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （50%RH/40℃）以下の基材であることがさらに好ましい。ここで、アルコール系溶媒蒸気透過度とは、温度40℃、相対湿度50%の環境下で24時間で基材  $1 \text{ m}^2$  を通過するアルコール系溶媒蒸気の量（g）で示されるもので、その値は、一般に樹脂のフィルムの水蒸気透過量の測定に使用されう J I S - Z - 0 2 0 8 に準じて測定される。このような基材として使用される材料としては、低密度ポリエチレン、二軸延伸ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のプラスチックフィルム及びそれらの積層体、アルミニウム箔、アルミニウム蒸着フィルム等の金属フィルム及びそれらの積層体、前記プラスチックフィルムと前記金属フィルムとの積層体及びそれらと紙、不織布、織布等との積層体等が挙げられるが、アルコール蒸気不透過性で、中身が通過漏出しないような基材であれば好ましく、特に限定されない。

本発明の保冷剤には、前記非水系吸収体（B）、前記アルコール系溶媒以外の物質を前記外装材中に共存させても良い。このような物質、積層シートについても上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

#### [冷却ゲルシート]

本発明の冷却ゲルシートは前記保冷材のゲル層と支持体とから形成される。該ゲル層は、その目的によって種々の形態に加工でき特に限定さ

れないが、好ましい形態としては粒子状、シート状、一体ゲル化型の形態を挙げることができ、より好ましくはシート状のものである。シート状のゲル層を作成する方法は前記シート状の保冷材を作成する場合と同じである。シートの厚み、長さ、添加物、基材の種類・厚み、塗工方法、吸収能力等も前記の保冷材と同じものが好ましい。

支持体としては、特に限定されないが、具体的には例えば、アルコール系溶媒に対する蒸気透過度が  $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50% RH・40℃) を超える、上記アルコール殺菌材の場合と同じ蒸気透過性基材、外装材及び粘着層からなる群から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせが挙げられる。

粘着層を構成する粘着剤としては、パップ剤や、従来の冷却ゲルシートに使用されている公知のものでよく、例えば熱架橋されたCMC、ゼラチン、アラビアゴム等の粘着剤があげられる。これらの中で好ましいものとしては、肌に接触しても安全性の高い熱架橋されたCMC、ゼラチン等である。

これらの支持体の内好ましくは上記の蒸気透過性基材であり、さらに好ましくは不織布である。

冷却ゲルシートにおいて、支持体はゲル層の少なくとも一部に接触してなる。支持体が接触する面積はゲル層の一部が露出していれば特に限定はないが、好ましくはゲル層の表面積の75%以下であり、より好ましくは65%以下であり、さらに好ましくは50%以下である。従って、冷却ゲルシートの好ましい形態としては、上記蒸気透過性基材の片面にゲル層が取り付けられたものである。粘着剤が直接ゲル層に接しても構わない。

本発明の冷却ゲルシートの大きさは、使用目的にあわせて任意に調整することができる。

例えば、頭部の額に使用する場合は、5 cm×10 cm程度が好まし

く、足裏の場合には5～6 cm×20～25 cmが好ましい。これらの大きさに調整するのは製造時、使用時のいずれでもよい。

もう一つの好ましい形態はゲル層が外装材に収納されてなるものである。すなわち、冷却ゲルシートを使用するまではアルコール系溶媒が蒸発しない様にするために、ゲル層部分をアルコール系溶媒に対する蒸気透過度が $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50% RH/40℃) 以下の基材で覆い密閉し、使用時にゲル層部分を開放してアルコール系溶媒を蒸発させることが好ましい。このアルコール系溶媒に対する蒸気透過度が $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50% RH/40℃) 以下の基材としては、蒸気透過度の低い紙（例えば油紙等）、不織布（例えば樹脂加工布）、プラスチックフィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVAL）、ポリビニルアルコール、アイオノマー、ナイロン、三酢酸セルロース等の無孔フィルム）等が挙げられる。

また、上記の構成において、外装材に粘着剤が組み合わされてもよい。粘着剤が外装材に取り付けられる面積は、好ましくは上記ゲル層の表面積の50%以下であり、より好ましくは25%以下である。

粘着剤を使用する場合は、冷却ゲルシートを皮膚に粘着させ、容易に人体に固定させることができ、外装材に収納される弾力性のあるゲル層が冷却剤として長時間効果を冷却効果を発揮することになる。

本発明におけるゲル層中の非水系吸収体（B）は、少量で多量のアルコール系溶媒をゲル化できるため、アルコール系溶媒を多量に保持することが可能となり、凍結時においても柔軟性を保持し、長時間にわたって冷却効果が持続するため、冷却ゲルシートとして好適に使用することができる。

また、本発明の冷却ゲルシートが、少なくとも一部はアルコール系溶媒の蒸気を透過できるような基材からなる外装材に収納されてなる場合

、中身の通過漏出による汚染の心配がなく、また蒸気通過量を調節した外装材に収納することによって、さらに長時間にわたって冷却効果が持続するため、冷却ゲルシートとして好適である。

すなわち、本発明の冷却ゲルシートはゲル層が含有するアルコール系溶媒がゲル層の表面から揮発することによる蒸発潜熱のため周囲から熱を奪い、冷却ゲルシートを特に冷却せずとも冷却効果を有するものである。冷凍機等により冷凍することによりさらに長時間冷却することが可能となる。

#### [固形燃料用燃料組成物及びそれを用いた固形燃料]

本発明における固形燃料用燃料組成物は、非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなる組成物であり、固形燃料はそれを用いている。なお、本発明の固形燃料用燃料組成物及び固形燃料に用いられるアルコール系溶媒を、アルコール系燃料とする。

ここで、アルコール系燃料とは、ライター、マッチ等で着火すると容易に燃焼を開始するようなアルコール単独又はこれと混合可能な可燃性有機溶媒との混合物のことである。好ましくはアルコール単独である。アルコールとしては、好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール及びこれらの混合物であり、より好ましくはメタノール、エタノール及びこれらの混合物である。

ここでいう混合可能な可燃性有機溶媒とは、前記アルコール系燃料と任意の割合で混合可能で、かつ混合物がライター、マッチ等で着火すると容易に燃焼を開始するようなものであり、このような溶媒であれば特に限定されないが、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類である。

固形燃料用燃料組成物の形状をシート状とする場合は上記アルコール殺菌材の場合と同様でよい。シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、目付量に関しても前記アルコール殺菌材と同じでよい。基材の厚み、基材への高分子（１）の塗工方法や含浸方法等も同じでよい。この様にして作成された固形燃料用燃料組成物は、シート状の本発明の非水系吸収体（Ｂ）を含有してなり、アルコール系燃料を効率よく吸収するので、シート型燃料組成物として好適に用いられる。

別の形態は、前記非水系吸収体（Ｂ）及びアルコール系燃料からなる一体ゲル化型燃料組成物である。この一体ゲル化型燃料組成物における前記非水系吸収体（Ｂ）／アルコール系燃料の比率、作成方法も上記一体ゲル化型アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

また、固形燃料用燃料組成物のアルコール系燃料吸収量も上記アルコール殺菌材の場合と同様に設計すればよい。

非水系吸収体（Ｂ）及びアルコール系溶媒からなるゲルの形態、その作成方法についてもアルコール殺菌材の場合と同じでよい。本発明の固形燃料用燃料組成物には、必要に応じて他のゲル化剤（脂肪酸石鹸やジベンザルソルビット、ヒドロキシプロピルセルロース、ベンジリデンソルビトール、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール、ポリオキシアルキレン、ソルビトール、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂、ＡＢ樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ナイロン、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ユリア樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、ポリアロマー等）や増粘剤、結着剤、炭素質固形燃料（木炭や豆炭、練炭、無煙炭、オガ炭、消し炭、紙類、麻、綿、毛、絹、パラフィン等）、着火剤、燃焼加速剤（過マンガン酸塩類、硝酸塩類、過塩素酸塩類等の酸化剤）、燃焼減速剤（シリカゲル等

のケイ酸塩類、ベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト等の粘土、陶土類）、火粉の飛散防止剤、炎色反応を示す金属（ストロンチウム、リチウム、カルシウム、ナトリウム、バリウム、銅、カリウム等）を含有する化合物及び／又は錯体、香料（じゃ香、霊猫香等の動物性香料、レモングラス油、ハッカ油等の植物性香料、リモネン、イソブチルアルデヒド、メントール、オイゲノール、樟脳、クマリン、酢酸ベンジル等の合成香料等）からなる群から選ばれる１種又は２種以上を配合してもよい。これらは、それぞれの機能を発揮できるものであれば特に限定はなく、固体、液体のものを問わない。また、これらは固形燃料用燃料組成物を作成する任意の段階で配合して構わない。

本発明の固形燃料用燃料組成物の形態は、固体状、ゲル状、ペレット状、シート状からなる群から選ばれるものであり、本発明の固形燃料は、前記固形燃料用燃料組成物を、燃料の蒸散を抑えるためにアルコール系燃料の蒸気、好ましくはエタノールの蒸気を透過しないような基材（以下蒸気不透過性基材と呼ぶ）からなる外装材に収納してなる。この場合の蒸気不透過性基材のアルコール系溶媒（アルコール系燃料）蒸気透過度も上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

固形燃料の外装材中には例えば、前記非水系吸収体（Ｂ）以外の、前記アルコール系燃料を吸収する樹脂や、二酸化ケイ素、パーミキュライト等のエタノール担持体、着火剤、燃焼加速剤、燃焼減速剤、火粉の飛散防止剤、炎色反応を示す金属を含有する化合物及び／又は錯体、香料、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を共存させてもよいが、これらに限定されるものではない。積層シート等についてもアルコール殺菌材の場合と同じでよい。

本発明の固形燃料用燃料組成物の構成成分である非水系吸収体（Ｂ）は、少量で多量のアルコール系燃料をゲル化できるため、アルコール系燃料を多量に保持することが可能となり、長時間にわたって燃焼が持続

するため、固形燃料として好適に使用することができる。

また、前記固形燃料用燃料組成物を、アルコール系燃料の蒸気を透過しないような基材からなる外装材に収納してなる固形燃料は、中身の通過漏出による汚染の心配がなく、また長期保管後も蒸散によるアルコール系燃料の保持量の低下が起こらないため、取り扱いや保管が容易になり、燃焼時には燃焼時間が長期にわたって持続するため、固形燃料として好適である。

#### [芳香材及び芳香剤]

本発明の芳香材は、本発明の非水系吸収体（B）及び芳香性薬剤からなり、芳香性薬剤は常温揮散性を有するものであることが好ましい。

ここで、常温揮散性の芳香性薬剤とは、芳香臭があり、且つ常温（通常の生活温度であり、ここでは5～40℃）で揮散蒸発するものであれば特に限定されず、液体、固体のものを問わない。液体であればそのまま使用でき、液体の粘度が大きく吸収されにくいものや固体のものは、アルコール系溶媒（エタノール等）に溶解後、芳香材を形成する非水系吸収体（B）に吸収させることができる。溶解時の濃度は使用される目的に応じて調整すればよく、特に限定されない。熱溶融性の固体のものであれば、熱溶融後芳香材を形成する非水系吸収体（B）に吸収される。具体的には天然香料や合成香料が挙げられる。

天然香料としては、じゃ香、霊猫香、竜涎香等の動物性香料、アビエス油、アルモンド油、ペーシル油、バーチ油、カヤブテ油、カルダモン油、セロリー油、ジンナモン油、シトロネラ油、コニャック油、クミン油、樟脳油、エストゴラン油、ユーカリ油、ガーリック油、ジンジャー油、グレープフルーツ油、ホップ油、レモン油、タイムホワイト油、レモングラス油、カッシャ油、ビメント油、ヒノキ油、ヒバ油、フローラル油、ナツメグ油、マンダリン油、こしょう油、オレンジ油、テレピン油



等の天然植物性油や、天然植物性油抽出物としてのシトラール、シンナミックアルデヒド、チモール、オイゲノール、ローズマリー、セイジ等を挙げることができる。また、合成香料としては、ピネン、リモネン等の炭化水素、ゲラニオール、シトロネオール、メントール、ボルネオール、ベンジルアルコール等のアルコール、オイゲノール等のフェノール、イソブチルアルデヒド、シトラール、シトロネラール、シンナミックアルデヒド等のアルデヒド、アセトフェノン等のケトン、クマリン等のラクトン、ベンジルアセテート、シンナミルアセテート、イソ酪酸イソプロピル、安息香酸ベンジル、桂皮酸シンナミルなどのエステル等が挙げられる。

これらは一種類のみでもよいし、二種類以上を調合した香料でもよい。

芳香材を形成する非水系吸収体（B）の芳香性薬剤に対する吸収量は、アルコール殺菌材の場合のアルコール吸収量と同様に設計すればよい。

芳香材の形状をシート状とする場合は上記アルコール殺菌材の場合と同様に前記のシート状にする場合と同じでよい。シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、基材の厚み、基材への非水系吸収体（B）の塗工方法や含浸方法、目付量等も同じでよい。この様にして作製された芳香材は、シート状の本発明の非水系吸収体（B）を含有し、芳香性薬剤を効率よく吸収してなるので、シート型芳香剤として有用である。

別の形態は、前記（B）及びアルコール系溶媒からなる一体ゲル化型芳香材である。この一体ゲル化型芳香材における前記（B）／芳香性薬剤の比率、作成方法も上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

（B）及び芳香性薬剤からなる一体ゲル化型芳香材のゲルの形態、その作成方法についてもアルコール殺菌材の場合と同じでよい。触感を改良するために、一体ゲル化型芳香材に添加するものも上記アルコール殺

菌材の場合と同じでよい。

また本発明の芳香剤は、前記芳香材を少なくとも一部は芳香性薬剤中に存在する常温揮散成分の蒸気を透過できるような基材からなる外装材に収納してなる。この場合の基材の常温揮散成分の蒸気透過度、基材の種類も上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

芳香材又は芳香剤の外装材中に共存させるもの、積層シートについても上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

また本発明の芳香剤には誤飲防止のために、苦み成分として、尿素、フェニル尿素、カフェイン、ナリンギン、ニコチン、テヌリン、ラクツシン、マルピイン、アマロゲンチン、スウェルシド、アウクビン、ロガニン、コルコリン、カステリン、ジャスミニン、安息香酸デナトニウムなどを配合してもよい。

#### [貼付材及び貼付剤]

本発明の貼付材は、非水系吸収体（B）及び経皮吸収薬剤からなる。

本発明において、経皮吸収薬剤とは、経皮吸収性があれば特に限定されず、液体、固体のものを問わない。液体であればそのまま使用でき、液体の粘度が大きく吸収されにくいものや固体のものは、水、アルコール系溶媒（エタノール等）に溶解後、貼付材を形成する非水系吸収体（B）に吸収させることができる。経皮吸収薬剤の溶解時の濃度は使用される目的に応じて調整すればよく、特に限定されない。経皮吸収薬剤が熱溶解性の固体のものであれば、熱溶解後に貼付材を形成する非水系吸収体（B）に吸収される。

本発明において、経皮吸収薬剤としては、具体的にはサリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、ジフェニルヒドラジン類、インドメタシン、フルルピプロフェン、ケトンプロフェンなどの鎮痛消炎剤、カンフル

、メントール等の皮膚刺激剤、中枢神経作用剤（睡眠鎮静剤、抗てんかん剤、精神神経用剤）、利尿剤、血圧降下剤、冠血管拡張剤、鎮咳去痰剤、抗ヒスタミン剤、不整脈用剤、強心剤、副腎皮質ホルモン剤、局所麻酔剤等があげられる。これらは一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

貼付材の経皮吸収薬剤に対する吸収量は上記アルコール殺菌材の場合のアルコール吸収量と同様に設計すればよい。

貼付材の形状をシート状とする場合は上記アルコール殺菌材の場合と同様でよい。シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、基材の厚み、基材への非水系吸収体（B）の塗工方法や含浸方法、目付量等も同じでよい。この様にして作成された貼付材は、シート状の本発明の非水系吸収体（B）を含有してなり、経皮吸収薬剤を効率よく吸収するので、シート型貼付材として有用である。

別の形態は、前記（B）及び経皮吸収薬剤からなる一体ゲル化型貼付材である。この一体ゲル化型貼付材における前記（B）／経皮吸収薬剤の比率、作成方法も上記一体ゲル化アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

（B）及び経皮吸収薬剤からなる一体ゲル化型貼付材の形態、その作成方法についても、上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

本発明の貼付剤は上記の貼付材からなる。すなわち上記の貼付材を用いて使用できる状態にしたものが本発明の貼付剤である。例えば、上記の貼付材を用いる場合、不織布、織布、紙、プラスチックフィルム及び金属フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材を組み合わせるのが好ましい。また本発明の貼付剤には皮膚との密着性をあげるために、粘着剤を用いてもよい。粘着剤としては、従来の貼付剤に使用されている公知のものでよく、例えばポリアクリル酸ナトリウム、グリセリン、ソルビトール、アラビアゴム等の粘着剤があげられる。これら

の中で好ましいものとしては、肌に接触しても安全性の高い、ポリアクリル酸ナトリウム、ソルビトール等である。

上記の構成の貼付剤において、基材（支持体）は一体ゲル化型貼付材（ゲル層）の少なくとも一部に接触してなることが好ましい。支持体が接触する面積はゲル層の一部が露出していれば特に限定されないが、好ましくはゲル層の表面積の75%以下であり、より好ましくは65%以下であり、さらに好ましくは50%以下である。従って、本発明の貼付剤の好ましい形態としては、上記支持体の片面にゲル層が取り付けられたものである。また、粘着剤が直接ゲル層に接しても構わない。

本発明におけるゲル層には、前記非水系吸収体（B）以外の物質を共存させても良い。例えば、前記（B）以外の、前記経皮吸収薬剤を吸収する樹脂や、温感効果を持たすためのトウガラシ由来のカプサイシン及びその同族体等に代表される温感成分、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、香料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記の防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、香料等を共存させる方法としては、本発明の貼付剤の経皮吸収効果やそれ以外の共存物の効果を妨げなければ特に限定されないが、例えばこれらの物質をゲル層と予め混合してから前記支持体に塗工しても良いし、あるいはこれらの共存物質をゲル層と別個の層に収納しても良い。本発明の貼付剤には、触感を改良するために、上記アルコール殺菌材に記載したものと同一高分子、増粘剤等を添加してもよい。

本発明の貼付剤は、本発明の非水系吸収体（B）を含有してなり、少量でも多量の経皮吸収薬剤をゲル化できるため、経皮吸収薬剤を多量に保持することが可能となり、長期間にわたって鎮痛消炎効果等が持続するため、貼付剤として好適に使用することができる。

[殺虫剤組成物及び殺虫剤]

本発明の殺虫剤組成物は、本発明の非水系吸収体（B）及びピレスロイド系殺虫剤成分からなる。

ピレスロイド系殺虫剤成分は、液体、固体であれば特に限定されない。液体であればそのまま使用でき、液体の粘度が大きく吸収されにくいものや固体のものは、アルコール系溶媒（エタノール等）に溶解後、上記の非水系吸収体（B）に吸収させることができる。溶解時の濃度は使用される目的に応じて調整すればよく、特に限定されない。ピレスロイド系殺虫剤成分が熱溶融性の固体のものであれば、熱溶融後（B）に吸収させてもよい。

本発明において、ピレスロイド系殺虫剤成分としては具体的には、例えばエムペントリン、フラメトリン、トランスフルスリン、テフラメトリン、アレスリン、及びプラレトリン等が挙げられ、用途や目的に応じて適宜選択することができる。これらの内で好ましいものはエムペントリン、フラメトリン、トランスフルスリン、プラレトリンであり、より好ましいものはエムペントリン、トランスフルスリン、アレスリンである。

本発明の殺虫剤組成物のピレスロイド系殺虫剤成分（以下殺虫剤成分という）に対する吸収量は、上記アルコール殺菌材の場合のアルコール吸収量と同様に設計すれば問題はない。

殺虫剤組成物の形状をシート状とする場合は上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。また、シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、基材の厚み、基材への非水系吸収体（B）の塗工方法、含浸方法や目付量等も同じでよい。この様にして作成された殺虫剤組成物は、シート状の本発明の非水系吸収体（B）を含有してなり、殺虫剤成分を効率よく吸収するので、シート型殺虫剤として用いられる。

別の形態は、前記（B）及び殺虫剤成分からなる一体ゲル化型殺虫剤である。この一体ゲル化型殺虫剤における前記（B）／殺虫剤成分の比

率、作成方法も上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

(B) 及び殺虫剤成分からなるゲルの形態、その作成方法についてもアルコール殺菌材の場合と同じでよい。

また、本発明の殺虫剤組成物には、長期間の使用を考慮に入れて安定剤を配合するのが好ましい。更に必要に応じて適宜、揮散調整剤、溶剤、香料、色素等を添加してもよい。安定剤としては、ジブチルハイドロキノン、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール、亜リン酸トリノニルフェニル等の50～200℃の加熱温度で実質的に揮散しないものが好ましく、これらは単独で用いてもよく2種以上を併用することもできる。

本発明の殺虫剤は、前記殺虫剤組成物を、少なくとも一部は殺虫剤成分の蒸気を透過できるような基材(以下蒸気透過性基材と呼ぶ)からなる外装材に収納してなる。

ここで、殺虫剤成分の蒸気透過性基材とは、殺虫剤成分の蒸気透過度が $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50%RH/40℃)以上の基材であることが好ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50%RH/40℃)以上の基材であることがより好ましく、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (50%RH/40℃)以上の基材であることがさらに好ましい。ここで、殺虫剤成分の蒸気透過度、定義、測定法、材料の種類も上記アルコール殺菌材の場合

合と同じでよい。

上記の構成において、上記基材のうち、一部を殺虫剤成分の蒸気不透過性としてもよい。この場合、中身が通過漏出しないようなシートであればよく、その材質は特に限定されない。

本発明の殺虫剤には、前記（Ｂ）、殺虫剤成分以外の物質を前記外装材中に共存させても良い。例えば、（Ｂ）以外の、殺虫剤成分を吸収する樹脂や、二酸化ケイ素、パーミキュライト等の殺虫剤成分担持体、鉄粉と食塩等の酸化促進剤からなる脱酸素剤、ポリアリルアミンや陰イオン交換樹脂等のアルデヒド吸着剤、エチレン吸着剤、エチレン発生剤、香料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記脱酸素剤、アルデヒド吸着剤、エチレン吸着剤、エチレン発生剤、香料等を共存させる方法は、本発明の殺虫剤の殺虫効果やそれ以外の共存物の効果を妨げなければ特に限定されないが、アルコール殺菌材に記載した方法と同じである。

本発明の殺虫剤組成物及び殺虫剤の実施の形態としては、特に限定されないが、本発明の殺虫剤組成物及び／又は殺虫剤をそのまま常温揮散型として、又は加熱蒸散型として加熱しても用いることが出来る。常温で用いることができる常温揮散性殺虫剤組成物または殺虫剤としては、例えばプラスチック製の容器に充填し、洋服ダンス等につり下げても、シート型殺虫剤を和紙等で包み、タンスの中に入れて使用してもよい。

また、加熱蒸散型として加熱して用いる場合は、例えばプラスチック製の容器に充填し、加熱温度が50～200℃の放熱板上に載置して殺虫剤成分を徐々に蒸散させて使用することで、長期間殺虫効力を持続させることができる。放熱板の温度は、好ましくは50～200℃であり、より好ましくは60～190℃であり、さらに好ましくは70～180℃である。50℃以上であれば、加熱蒸散型として殺虫剤成分が必要な量だけ蒸散し、200℃以下であれば、ゲルが熱により劣化すること

はない。

本発明の殺虫剤組成物は、上記非水系吸収体（B）を構成成分とし、少量でも多量の殺虫剤成分をゲル化できるため、殺虫剤成分を多量に保持することが可能となり、従来の液体状の殺虫剤と異なり液漏れの心配をすることなく、長時間にわたって殺虫効果が持続するため、常温揮散型又は加熱蒸散型用殺虫剤組成物として好適に使用することができる。

また、本発明の殺虫剤組成物を少なくとも一部は殺虫剤成分の蒸気を透過できるような基材からなる外装材に収納してなる殺虫剤を、プラスチック等の容器に充填して、洋服ダンス等につるす殺虫方法や加熱温度が50～200℃の放熱板上に載置してなる殺虫方法は、中身の通過漏出による汚染の心配がなく、また蒸気通過量を調節した外装材に収納することによって、さらに長時間にわたって殺虫効果が持続するため、きわめて有用な加熱蒸散殺虫方法となる。

#### [燃料電池用燃料貯蔵物及び燃料電池]

本発明における燃料電池用燃料貯蔵物（以下燃料貯蔵物という）は、非水系吸収体（B）及び燃料電池用液体燃料からなり、燃料電池はそれを用いている。

本発明に用いられる燃料電池用液体燃料（以下液体燃料という）とは、従来より燃料電池用の燃料として使用されるものであれば特に限定されないが、好ましくはメタノール、エタノール、ヒドラジン、ホルマリン、液化石油ガス、ナフサ、ガソリン、灯油、液化天然ガス、及び液化ジメチルエーテルからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物又はこれらと水との混合物であり、より好ましくはメタノール、エタノール又はそれらと水との混合物である。

本発明の燃料貯蔵物の液体燃料に対する吸収量は、上記アルコール系殺菌材の場合のアルコール吸収量と同様に設計すればよい。



本発明の燃料貯蔵物の形状をシート状とする場合は上記シート状のアルコール殺菌材の場合と同じでよい。シートの厚み、長さ、巾；使用する基材、基材の厚み、基材への非水系吸収体（B）の塗工方法、含浸方法や目付量等も同じでよい。この様にして作成された燃料電池用液体燃料貯蔵物は、シート状の本発明の非水系吸収体（B）を含有し、燃料電池用液体燃料を効率よく吸収してなるので、シート型燃料電池用燃料貯蔵物として用いられる。

別の形態は、前記（B）及び液体燃料からなる一体ゲル化型燃料貯蔵物である。この一体ゲル化型燃料貯蔵物における前記（B）／液体燃料の比率、作成方法も上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

また、本発明の燃料貯蔵物には、必要に応じて他のゲル化剤（前記の固形燃料用燃料組成物に記載したものと同一ものが挙げられる。）や吸着剤（デキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、珪藻土、カーボンブラック、活性炭等）、増粘剤、結着剤、液体燃料を化学変換して非流動化させる物質からなる群から選ばれる１種又は２種以上を配合してもよい。これらは、それぞれの機能を発揮できるものであれば特に限定はなく、固体、液体のものを問わない。また、燃料貯蔵物を作成する任意の段階で配合して構わない。

また、前記燃料貯蔵物を、燃料の蒸散を抑えるために液体燃料の蒸気、好ましくはメタノールの蒸気を透過しないような基材からなる外装材に収納し、かつ一部に燃料供給バルブを取り付けてなる燃料貯蔵物である。

本発明において、上記の液体燃料の蒸気を透過しないような基材とは、液体燃料蒸気透過度、好ましくはメタノール蒸気透過度が  $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h r}$ （ $50\% \text{ RH} / 40^\circ \text{C}$ ）以下の基材であることが好ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h r}$ （ $50\% \text{ RH} \cdot 40^\circ \text{C}$ ）以下の基材であること

がより好ましく、 $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  ( $50\% \text{ RH} \cdot 40^\circ \text{C}$ ) 以下の基材であることがさらに好ましい。なお、液体燃料蒸気透過度の定義、測定法は上記アルコール殺菌材の場合と同じである。

上記の基材に使用される材料としては、上記保冷材に記載したもの、アルミニウム缶等の金属缶及びそれらの積層体、前記プラスチックフィルムと前記金属フィルム、前記金属缶との積層体及びそれらと紙、不織布、織布等との積層体が挙げられるが、液体燃料蒸気不透過性で、中身が通過漏出しないような基材であればよく、特に限定されない。

また、必要に応じて基材に耐水、耐油処理、印刷等を施してもよい。

また、外装材が単層である場合には、液体燃料蒸気透過度が上記範囲内であれば特に限定はない。また、積層体であっても、液体燃料蒸気透過度が上記範囲内であれば層数は限定されないが、好ましくは2～5層、より好ましくは2～3層である。また、異種材料を組み合わせてもよい。

燃料貯蔵物の外装材中に共存させるもの、積層シートについても上記アルコール殺菌材の場合と同じでよい。

本発明の、燃料貯蔵物から液体燃料を放出させる方法としては以下の(i)～(iv)の方法が例示されるが、必要時に必要量の燃料が放出されれば良く、これらに限定されるものではない。また、これらの方法を2種以上組み合わせても良い。

(i) 燃料タンクを加熱して燃料貯蔵物から燃料を放出させ、燃料を燃料極へ供給する方法。

(ii) 燃料タンクを圧縮して燃料貯蔵物から燃料を放出させ、燃料を燃料極へ供給する方法。

(iii) 燃料タンクの代わりに設置した燃料貯蔵物を加熱して燃料を放出させ、燃料を燃料極へ供給する方法。

(iv) 燃料タンクの代わりに設置した燃料貯蔵物を圧縮して燃料貯

蔵物を放出させ、燃料を燃料極へ供給する方法。

別の発明は、前記非水系吸収体（B）及び燃料電池用液体燃料からなる燃料電池である。特に、本発明の燃料電池は、メタノール型燃料電池に好適である。

通常、メタノール型燃料電池は燃料極、空気極、電解質層、燃料タンク、空気タンク、燃料供給口、空気供給口、反応生成ガスの排出口、反応生成物質の排出口等から成っており、液体燃料としてはメタノール水溶液が主として用いられ、燃料タンクから燃料極へ液体燃料が送られる。本発明では以下の（v）、（v i）の方法で燃料電池が形成されることが好ましい。

（v） 燃料タンクから燃料極に直接及び／又は気化層を挟んで間接的に接触する部位までのラインに非水系吸収体（B）及び／又は燃料貯蔵物を用いる方法。

（v i） 電解質層中に非水系吸収体（B）を用いる方法。

（v）の場合、燃料タンクから燃料極までの燃料供給ライン中に非水系吸収体（B）が存在しており、その中をメタノール水溶液が満たした状態になる。燃料極に非水系吸収体（B）が直接接触している場合、接触面から燃料極へ徐々に燃料がしみ出して供給され、反応に使用される。また、気化層を挟んで非水系吸収体（B）が燃料極と間接的に接触している場合、非水系吸収体（B）及び／又は燃料貯蔵物から気化層へ液状の燃料が供給され、気化層で気化されて気体燃料が燃料極へ供給され、反応に使用される。燃料供給ラインの燃料を非水系吸収体（B）を用いてゲル化させることで、長期の未使用期間中の気泡発生や電池作動中の発熱による気泡発生を防ぐことができるため、燃料極への燃料供給量を一定に保つことが可能となる。このときの非水系吸収体（B）の形状は、液体燃料を吸収・ゲル化できれば特に限定はないが、好ましくは粒子状、シート状である。

(v i)の方法においては、メタノール電池にとって最も重要な課題の1つであるメタノールのクロスオーバーを防ぐことができる。すなわち、燃料極において過剰となった燃料が電解質層を経て空気極へ透過し、空気極上で燃料が直接酸化することで空気極の性能が低下することをかなり阻止できる。この場合、非水系吸収体(B)は電解質層を透過する燃料を吸収できれば燃料電池のどの位置にあっても構わないが、好ましくは燃料極と空気極の中間及び／又は燃料極と電解質層との接触面に備えられているのが好ましい。非水系吸収体(B)の形状に関しても特に限定はなく、電解質層を透過する燃料を吸収できればどのような形状であっても構わないが、好ましくはシート状である。

本発明の燃料電池においては、その他の物質、例えば燃料の浸透を目的として燃料浸透板(カーボン多孔質板等)や、燃料のクロスオーバーを阻止する目的で従来のイオン交換膜(テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルの共重合体等)を共存させても良い。それぞれの共存のさせ方も、それぞれの機能を妨げなければ任意の方法で共存させて構わない。

本発明のシート型燃料貯蔵物、一体ゲル化型燃料貯蔵物、及びそれらを液体燃料の蒸気を透過しないような基材からなる外装材に収納してなる燃料貯蔵物は、本発明の非水系吸収体(B)を含有してなり、少量でも多量の燃料電池用液体燃料をゲル化できるため、燃料電池用液体燃料を多量に保持することが可能となり、放電時間が長時間持続するため、燃料貯蔵物として好適に使用することができる。

また、上記非水系吸収体(B)を備えてなる燃料電池は、上記非水系吸収体(B)を燃料供給ラインに用いた場合には気泡の発生による燃料供給量の不安定化の問題がなくなること、また電解質中に用いた場合には燃料のクロスオーバーがなくなり、空気極の特性低下を抑制することが可能となるため、長期にわたって安定な燃料電池の作成することが可

能となるため、特にメタノール型燃料電池に好適である。

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下、特に定めない限り、％は重量％を示す。

#### 実施例 1

アクリル酸 360 g (5 モル) とペンタエリスリトールトリアリルエーテル 1.08 g 及び水 1140 g を 2 リットルの断熱重合槽に入れた。

モノマー溶液の温度を 0℃ まで冷却して、溶液に窒素を通じて溶存酸素を低下させた後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-アミノプロパン) ハイドロクロライド 0.36 g と 35% 過酸化水素水 3.1 g と L-アスコルビン酸 0.38 g を添加し、重合を開始させた。

重合後、生成した含水ゲルをミートチョッパーを用いて、ゲルを細分化した後、このゲルに、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩 (分子量: 203) の 60% メタノール溶液 (三洋化成工業社製) 1353 g (4 モル) を添加したところ、脱炭酸と脱メタノールが起こったのが観察された。

前記イミダゾリニウムカチオンを添加したゲルを、バンド型乾燥機 (透気乾燥機、井上金属社製) を用いて、100℃ の熱風をゲルに透気して、溶媒として使用した水及び副生したメタノールを留去し、乾燥した。

乾燥物をカッターミルを用いて粉碎し、平均粒径 400  $\mu\text{m}$  の粒子状の本発明における架橋体 (A1) からなる非水系吸収体 (B1) を得た。

## 実施例 2

実施例 1 で用いた、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩の代わりに、トリエチルアンモニウムハイドロオキサイド（分子量：147）の20%水溶液（三洋化成工業社製）3307 g（4.5モル）を添加した以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、本発明の粒子状の架橋体（A 2）からなる非水系吸収体（B 2）を得た。

## 実施例 3

p-スチレンスルホン酸 184 g（1モル）とスチレン 104 g（1モル）及びジビニルベンゼン 1.8 g を酢酸エチル 500 g に溶解させた。

このモノマー溶液に、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンのモノメチル炭酸塩（分子量：187）の45%エタノール溶液（三洋化成工業社製）を332 g（0.8モル）添加し、スルホン酸のプロトンの一部をイミダゾリウムカチオンで置換した。

このモノマー溶液に窒素を通じて溶存酸素を低減した後、ウォーターバスを用いて、モノマー溶液を60℃に加熱し、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.6 g を12 g のエタノールで希釈した重合開始剤溶液を滴下し重合した。生成したトルエンを含有したゲルを細分化し、減圧乾燥機を用いて、100ヘクトパスカルの減圧下で50℃で乾燥して溶媒を留去した。

乾燥物をカッターミルを用いて粉碎し、平均粒径400  $\mu\text{m}$  の粒子状の本発明の架橋体（A 3）からなる非水系吸収体（B 3）を得た。

## 比較例 1

特開昭58-154709号公報の実施例3記載の方法、すなわち、

4級アミノ基を有するモノマーであるメタアクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの80%水溶液100gとN, N-メチレンビスアクリルアミド0.06gを混合し、更に開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.8gを添加し混合した。

この溶液を、85℃の恒温水槽で加熱された箱型容器の中に入れ重合した。重合物を取り出し、カッターミルを用いて粉碎し、平均粒径400 $\mu$ mの粒子状の比較のカチオン性の架橋体(A'-1)からなる非水系吸収体(B'-1)を得た。

#### 比較例 2

特開昭60-179410号公報の実施例1記載の方法、すなわち、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた500mlの丸底フラスコにシクロヘキサン230ml、エチルセルローズ1.0gを仕込み75℃まで昇温した。

別に三角フラスコ中でアクリル酸12gと3級アミノ基含有モノマーであるジメチルアミノエチルメタアクリレート26.2g及び蒸留水70gを混合し、更に35%塩酸5gとN, N-メチレンビスアクリルアミド0.5gを加え均一に溶解した。

このモノマー溶液に開始剤として過硫酸アンモニウム0.02gを添加し、この溶液を1.5時間かけて前記丸底フラスコに滴下し重合した。

重合後、シクロヘキサンをデカンテーションで除去し、生成したビーズ状の粒子を減圧乾燥機を用いて90℃で乾燥し、平均粒径約200ミクロンの比較の架橋体(A'-2)からなる非水系吸収体(B'-2)を得た。

### 比較例 3

特開平 3-221582 号公報の実施例 1 記載の方法、すなわち、温度計、ガス導入管及び冷却器を備えた 500 ml の丸底フラスコに、完全ケン価ポパール 2 g 及び部分ケン価ポパール（ケン価度約 80%）0.8 g を水 300 g を入れ、窒素を通じて溶存酸素を置換した後、40℃に加熱した。

その後、モノマーであるドデシルアクリレート 99.823 g と架橋剤であるエチレングリコールジアクリレート 0.177 g 及び重合開始剤である、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.5 g からなる溶液をフラスコ内に一度に加え、400 rpm の攪拌速度で激しく攪拌した。次いで、フラスコ内部の温度を 70℃に昇温し、その温度で 2 時間重合し、その後フラスコ内部の温度を 80℃に昇温して 2 時間維持し、重合を完結した。

重合後、ビーズ状の架橋重合体を口別し、水で粒子を洗浄した後乾燥することにより、平均粒径約 300  $\mu\text{m}$  の粒子状の比較の架橋体（A'-3）からなる非水系吸収体（B'-3）を得た。

### 比較例 4

特開平 11-35632 号公報の実施例 1 記載の方法、すなわち、温度計及びガス導入管を備えたガラス製注型重合容器（厚み 1 cm）に、メトキシエチルアクリレート 99.827 g と架橋剤であるヘキサンジオールジアクリレート 0.173 g 及び開始剤として、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.1 g からなる混合溶液を注入し、窒素気流下 50℃で 4 時間加熱して重合を行った。その後、80℃に昇温し、2 時間維持して重合を完結させた。

重合物を 0℃まで冷却後、重合物をカッターミルで粉碎し、平均粒径約 500  $\mu\text{m}$  の比較の架橋体（A'-4）からなる非水系吸収体（B'



－ 4）を得た。

#### 比較例 5

特開平 4－2 3 0 2 5 0 号公報の実施例 8 記載の方法、すなわち、30℃に保った浴中に、窒素導入管と温度計、排気口を備えた 3 口の 200 m l のセパラブルフラスコ中に、N－ビニルアセトアミド 40 g 及び架橋剤である N，N'－1，4－ブチレンビスアセトアミド 2.0 m g を水 150 g に溶解し、1 リットル／分で系内に窒素を導入して、溶存酸素を脱気した。その後、脱気水 10 m l に溶解した 2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）ハイドロクロライド 120 m g を加え、12 時間整地し重合した。

得られた含水ゲルを、カッターを備えたミキサーで裁断し、アセトンで洗浄した後、80℃で 12 時間真空乾燥した。乾燥した粒子を、更にカッターミルで粉碎し、平均粒径 400  $\mu$ m の比較の架橋体（A'－5）からなる非水系吸収体（B'－5）を得た。

#### 比較例 6

実施例 1 で得られた重合ゲルに、1，2，3，4－トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩の 60%メタノール溶液（三洋化成工業社製）に換えて、30%アンモニア水溶液 226.7 g（4 モル）を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、平均粒径 400  $\mu$ m の比較の架橋体（A'－6）からなる非水系吸収体（B'－6）を得た。

本発明の粒子状の非水系吸収体（B1）～（B3）及び比較の粒子状の架橋体からなる非水系吸収体（B'－1）～（B'－6）の各種有機溶媒に対する吸液量及び保液量を下記の方法で測定した。その結果を表 1 に示す。

## 〔吸液量の測定〕

巾10 cm、長さ20 cmのナイロン製のメッシュ袋（開口：75  $\mu$ m）に粒子状の非水系吸収体1.00 gを添加し、その袋ごとプロピレンカーボネートの中に3時間浸漬した後、30分間過剰のプロピレンカーボネートを水切りした。空の袋を用いて同様な操作を行い、下式により吸液量（g / g）を測定した。

$$\text{吸液量 (g / g)} = \text{膨潤後の試料袋の重量} - \text{浸漬後の空の袋の重量}$$

## 〔保液量の測定〕

吸収量を測定したナイロン製のメッシュ袋を遠心脱水装置（コクサン社製、遠心直径15 cmに入れ、1,500 rpmの回転速度で5分間遠心脱水した。同様な操作を、浸漬後の空の袋についても行い、下式により保液量を測定した。

$$\text{保液量 (g / g)} = \text{脱水後の試料袋の重量} - \text{脱水後の空の袋の重量}$$

プロピレンカーボネートの代わりに、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メタノール、トルエンを用いて同様な操作を行い、各溶媒に対する吸液量、保液量を測定した。

(表 1)

	非水系 吸収体	プロピレン カーボネート		γ-ブチロラクトン		メタノール		トルエン	
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 1	B 1	300	260	160	138	140	121	20	17
実施例 2	B 2	140	90	90	73	85	70	16	12
実施例 3	B 3	260	222	190	162	110	83	65	50
比較例 1	B' - 1	10	7	13	8	30	21	1	1
比較例 2	B' - 2	12	8	10	7	49	29	2	1
比較例 3	B' - 3	5	3	12	8	13	8	17	14
比較例 4	B' - 4	12	9	13	8	14	10	1	1
比較例 5	B' - 5	12	9	10	7	38	26	2	1
比較例 6	B' - 6	14	10	15	11	27	20	1	1

#### 実施例 4

攪拌機、窒素導入管、冷却器、滴下ロート、温度計を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、アクリル酸 7.2 g とモノメトキシポリエチレングリコールアクリレート（ブレンマー AME-400、日本油脂社製、PEG の数分子量：約 400）2.8 g 及びメタノール 100 g を入れ、フラスコの内容物に窒素を通じて溶存酸素を置換するとともに、水浴槽を用いて、内容物の温度を 50℃ に昇温した。

別途、重合開始剤であるアゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.1 g をメタノール 9.9 g に溶解した溶液を、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートを用いて約 2 時間かけて滴下して重合させ、滴下終了後 2 時間 50℃ で重合を継続し、その後 70℃ に昇温して 2 時間重合して重合を完結させた。

生成したポリマーの溶液を室温まで冷却した後、実施例 1 で用いた、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩（分子量 203）の 60% メタノール溶液 32.2 g（約 0.95 モル相

当)を滴下ロートを用いて、丸底フラスコ内のポリマー溶液に滴下した所、滴下とともに脱炭酸が起こるのが観察された。イミダゾリニウムカチオン溶液を全量滴下した後、約2時間攪拌を継続してイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液(ポリマー濃度:約42%)を得た。

このポリマー溶液100gに $\gamma$ -ブチロラクトン798gを添加し、減圧下、60℃に加熱して、メタノールを留去し、ポリマー濃度5%の $\gamma$ -ブチロラクトン溶液を得た。

この $\gamma$ -ブチロラクトン溶液100gに実施例4で使用したポリグリセロールポリグリシジルエーテル(デナコール521, ナガセケムテックス社製、分子中のエポキシ基の個数;5個)0.5gを添加し、100mlのサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を密閉して、70℃の恒温槽中で1時間加熱しゲル化させ、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C1)を得た。

#### 比較例7

PEO(ポリエチレンオキサイド)系の有機溶媒含有ゲルを作成するために、特開平6-68906号公報の実施例記載のモノマーと架橋剤である、ポリエチレングリコール(分子量:400)モノアクリレート3gとポリエチレングリコールジアクリレート2g、及び溶媒として $\gamma$ -ブチロラクトン95gを混合した。

このモノマー濃度5%の $\gamma$ -ブチロラクトン溶液に、重合開始剤であるアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.05gを添加し溶解した後、100mlのサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶剤からなる非水系ゲル(C'-1)を得た。

## 比較例 8

アクリロイルトリメチルアンモニウムクロリド 5 g 及び架橋剤として N, N-メチレンビスアクリルアミド 0.1 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 95 g に溶解させた。

このモノマー濃度 5 % の  $\gamma$ -ブチロラクトン溶液に、重合開始剤であるアゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.05 g を添加し溶解した後、100 ml のサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル (C'-2) を得た。

実施例 4 で作成した本発明の非水系ゲル (C1) 及び比較例 7、8 で作成した比較の非水系ゲル (C'-1) 及び (C'-2) に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を下記の方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

## [作成直後と経変後のゲル化状態の測定法]

作成したゲルを観察し、下記の基準で下記の基準で評価し、作成直後のゲル化状態とした。

- ◎：全体が完全にゲル化しており、ゲル強度も強い。
- ：全体が完全にゲル化しているが、ゲル強度が弱い。
- △：ゲルが半溶解状態であり、サンプル瓶を倒すとゲルが流動する。
- ×：全体が液状となっており、ゲル化していない。

作成したゲルの入ったサンプル瓶を完全に密閉し、80℃の恒温槽中で30日間加熱し、加熱後のゲルの状態を経変後のゲル化状態とした。

### 実施例 5

スチレンスルホン酸 18.4 g (0.1 モル) 及び実施例 3 で用いた 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンのモノメチル炭酸塩の 45% エタノール溶液を 41.8 g (0.102 モル相当) 添加し、スルホン酸のプロトンを実イミダゾリウムカチオンで完全に置換した後、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下加熱して、溶媒のエタノール及び副生したメタノールを留去した。

アルゴンガス気流下のグローブボックス内で、イミダゾリウムカチオンで完全にプロトンが置換されたスチレンスルホン酸モノマー 10 g を、 $\text{LiPF}_6$  の濃度 1 mol/L (7.2 g/L) 溶解したプロピレンカーボネート 90 g に溶解し、共重合性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアリルエーテル 0.1 g と重合開始剤であるアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 0.1 g を添加し溶解した。

このモノマー溶液 (モノマー濃度: 10%) を 100 ml のサンプル瓶に入れアルゴンガスをモノマー溶液に注入して溶存酸素を置換し、サンプル瓶を完全に密閉し、60℃の恒温槽中で5時間加熱し、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル (C2) を得た。

モノマー濃度を5%とし、且つ、 $\text{LiPF}_6$  の濃度 1.5 mol/L (10.8 g/L) 溶解したプロピレンカーボネートを使用した以外は、上記と同様な操作を行い、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる本発明の非水系ゲル (C3) を得た。

### 比較例 9

イミダゾリウムカチオンでプロトンを実置換したスチレンスルホン酸の代わりに、ポリエチレングリコール (分子量: 400) モノアクリレートを用いた以外は実施例 5 と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる

非水系吸収体と有機有機溶媒からなるモノマー濃度 10 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 3) 及びモノマー濃度 5 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 4) を得た。

#### 比較例 10

イミダゾリウムカチオンでプロトンを置換したスチレンスルホン酸の代わりに、アクリロニトリルを用いた以外は実施例 5 と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなるモノマー濃度 10 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 5) 及びモノマー濃度 5 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 6) を得た。

#### 比較例 11

イミダゾリウムカチオンでプロトンを置換したスチレンスルホン酸の代わりに、アクリロイルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた以外は実施例 5 と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなるモノマー濃度 10 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 7) 及びモノマー濃度 5 % で架橋させた非水系ゲル (C' - 8) を得た。

実施例 5 の方法で得た本発明の非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル (C2) ~ (C3)、比較例 9 ~ 11 の方法で得た比較の非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル (C' - 3) ~ (C' - 8) に関して、前記の方法で作成直後と経変後のゲル化状態を測定し、また下記の方法でゲルのイオン伝導度を測定した。その結果を表 2 に示す。

#### [ゲルのイオン伝導度の測定]

作成したゲルを直径 1 cm の円柱状に切り出し、このゲルを直径 1 cm

mの白金電極円盤の間に挟み込み、印加電圧0.5 mV、掃引周波数5～13 MHzの条件で、25℃におけるイオン伝導度をインピーダンスアナライザーを用いて測定した。

(表 2)

実施例	非水系 ゲル	有機溶媒	ポリマ- 濃度(%)	ゲル化の状態		ゲルのイオン伝導度 (ms/cm)
				作成直後	経日後	
実施例 4	C 1	γ-ブチロラクトン	5	◎	◎	—
実施例 5	C 2	プロピレノカーボネート	10	◎	◎	4.2
	C 3	プロピレノカーボネート	5	◎	◎	7.9
比較例 7	C' - 1	γ-ブチロラクトン	5	△	×	—
比較例 8	C' - 2	γ-ブチロラクトン	5	○	×	—
比較例 9	C' - 3	プロピレノカーボネート	10	○	△	3.5
	C' - 4	プロピレノカーボネート	5	×	×	ゲル化せず 測定不可
比較例 10	C' - 5	プロピレノカーボネート	10	○	△	3.6
	C' - 6	プロピレノカーボネート	5	×	×	ゲル化せず 測定不可
比較例 11	C' - 7	プロピレノカーボネート	10	○	×	3.2
	C' - 8	プロピレノカーボネート	5	×	×	ゲル化せず 測定不可

#### 実施例 6

攪拌機、窒素導入管、冷却器、滴下ロート、温度計を備えた1リットルの丸底フラスコに、アクリル酸72gとモノメトキシポリエチレングリコールアクリレート（プレナーAME-400、日本油脂社製、PEGの数分子量：約400）28g及びメタノール100gを入れ、フラスコの内容物に窒素を通じて溶存酸素を置換するとともに、水浴槽を用いて、内容物の温度を50℃に昇温した。

別途、重合開始剤であるアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル



0.1 g をメタノール 9.9 g に溶解した溶液を、窒素気流下、撹拌しながら、滴下ロートを用いて約 2 時間かけて滴下して重合させ、滴下終了後 2 時間 50℃ で重合を継続し、その後 70℃ に昇温して 2 時間重合して重合を完結させた。

生成したポリマーの溶液を室温まで冷却した後、実施例 1 で用いた、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩（分子量 203）の 60% メタノール溶液 271 g（約 0.8 モル相当）を滴下ロートを用いて、丸底フラスコ内のポリマー溶液に滴下した所、滴下とともに脱炭酸が生じるのが観察された。イミダゾリニウムカチオン溶液を全量滴下した後、約 2 時間撹拌を継続してイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約 47%）を得た。

このイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液 100 g に架橋剤のポリグリセロールポリグリシジルエーテル（デナコール 521、ナガセケムケックス社製、エポキシの個数：約 5 ケ）0.047 g を添加し混合した後、ナイフコーターを用いて、離型紙上に厚み 200  $\mu\text{m}$  の厚さでコーティングした後、100℃ の循環乾燥機を用いて、10 分間加熱・乾燥することにより、ポリマーの架橋を行うとともに使用したメタノールを留去した。

乾燥後、ポリマーから離型紙を取り除くことにより、厚み約 80  $\mu\text{m}$  の本発明の架橋体からなる非水系吸収シート（D1）を得た。このシートを目付量を測定したところ、目付量は約 100  $\text{g}/\text{m}^2$  であった。

#### 実施例 7

厚み 47  $\mu\text{m}$  のポリエステル／ポリエチレン不織布（アルシーマ A0404 WTO、ユニチカ社製）を実施例 4 で得たイミダゾリニウムカチオンのポリマー溶液とポリグリセロールポリグリシジルエーテルとの混合溶液中に浸漬した後、ポリマー溶液の含浸量が約 100  $\text{g}/\text{m}^2$  とな

る様、マングルを用いて含浸した不織布を絞り、その後90℃の循環乾燥機中で15分加熱・乾燥し、非水系吸収体の目付量約47 g/m<sup>2</sup>の本発明の非水系吸収シート(D2)を得た。このシートの厚みを測定したところ、約65 μmであった。

#### 実施例 8

実施例7で用いた不織布の片面に、厚み約10 μmとなる様にポリエチレンをサンドラミネートした、ラミネートシート(トータルの厚み: 約55 μm)を作成した。

ポリエチレンをラミネートしていない方の不織布の面に、実施例6で得たイミダゾリニウムカチオンのポリマー溶液とポリグリセロールポリグリシジルエーテルとの混合溶液中を、混合溶液の目付量が約100 g/m<sup>2</sup>となる様、ナイフコーターを用いて塗工した。

その後90℃の循環乾燥機中で15分加熱・乾燥し、非水系吸収体の目付量約47 g/m<sup>2</sup>の非水系吸収シート(D3)を得た。このシートの厚みを測定したところ、約75 μmであった。

#### 実施例 9

メタクリル酸84 g(1モル)に実施例3で用いた1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムカチオンのモノメチル炭酸塩の45%エタノール溶液を332 g(0.8モル相当)添加し、メタクリル酸のプロトンを実イミダゾリニウムカチオンで置換した。(モノマー濃度: 約41%)

このモノマー溶液に、共重合性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート0.1 gと重合開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート(パーブチルND、日本油脂社製、10時間半減期温度: 46.5℃)0.3 gを添加した。

このモノマー溶液中に、厚み約400 μmのポリエステル不織布(ア

ピールAN060)を浸漬し、モノマー溶液の含浸量が $500\text{ g/m}^2$ となるようにマングルを用いて不織布を絞った。

このモノマー溶液が含浸した不織布を、 $80^\circ\text{C}$ に加熱した送風を停止した順風乾燥機中に入れた所、直ちに重合が開始した。この温度で30分重合した後、送風を開始し、更に1時間加熱することにより、重合を完結させるとともに溶媒であるエタノールを留去し、非水系吸収体を含む非水系吸収シート(D4)を得た。

この吸収シートの厚みと本発明の架橋体からなる非水系吸収体の目付量を測定したところ、厚みは約450ミクロン、非水系吸収体の目付量は約 $200\text{ g/m}^2$ であった。

#### 比較例12

実施例7で用いた不織布(アルシーマA0404WTO)をそのまま比較のシート(D'-1)とした。

#### 比較例13

実施例9で用いた不織布(アピールAN040)をそのまま比較のシート(D'-2)とした。

実施例6～9に記載した本発明の吸収シート(D1)～(D4)及び比較例12～13に記載した比較のシート(D'-1)(D'-2)に関して、下記の方法で有機溶媒に対する非水系吸収シートの吸液量及び保液量、吸液速度、裏抜性及び裏抜率を下記の方法で測定した。

#### [非水系吸収シートの吸液量及び保液量の測定]

吸液量の測定； $5\times 5\text{ cm}$ に裁断したシートを、プロピレンカーボネートの中に3時間浸漬した後、シートをクリップで固定し、30分間過

剰のプロピレンカーボネートを水切りし、下式により吸液量 ( $\text{g} / \text{cm}^2$ ) を測定した。

$$\text{吸液量} (\text{g} / \text{cm}^2) = \text{膨潤後のシートの重量} / 25 (\text{cm}^2)$$

保液量の測定：吸収量を測定したシートをナイロン製のメッシュ袋の中に入れ、遠心脱水装置（コクサン社製、遠心直径 15 cm に入れ、1, 500 rpm の回転速度で 5 分間遠心脱水し、下式により保液量を測定した。

$$\text{保液量} (\text{g} / \text{cm}^2) = \text{脱水後の試料袋の重量} (\text{g}) - \text{空の袋の重量} (\text{g}) / 25 (\text{cm}^2)$$

プロピレンカーボネートの代わりに、 $\gamma$ -ブチロラクトンを用いて同様な操作を行い、各溶媒に対する吸液量、保液量を測定した。

#### 〔吸液速度の測定〕

ガラス版の上に  $5 \times 5 \text{ cm}$  に裁断したシートを置き、ガラス版にシートが密着する様にシートの端をセロテープで固定した。

プロピレンカーボネート 1.0 g をシートの中央部にスポイトを用いて添加し、添加したプロピレンカーボネートが全量シートに吸収されるまでの時間を吸液速度とした。

#### 〔裏抜性及び裏抜率の測定〕

直径 12.5 cm のろ紙（アドバンテック東洋社製、NO. 2）を 5 枚重ねて、その上に  $5 \times 5 \text{ cm}$  に裁断したシートを置き、染料で着色したプロピレンカーボネート 1.0 g をシートの中央部にスポイトを用い

て添加し、シートを通過してろ紙に吸収されたプロピレンカーボネートのシート裏面への裏抜け性を以下の指標で評価した。

◎：全く裏抜け無

○：殆ど裏抜け無

△：少量裏抜け有

×：多量に裏抜け有

また、試験前後のろ紙の重量を測定する事により、下式により裏抜け率を求めた。

裏抜け率（％）＝〔試験後のろ紙の重量（g）－試験前のろ紙の重量（g）〕／添加したプロピレンカーボネートの重量（g）×100

（表 3）

実施例	非水系 吸収シート	プロピレンカーボネート		γ-ブチロラクトン		吸液速 度(秒)	裏抜け性試験	
		吸液量	保液量	吸液量	保液量		裏抜け性	裏抜け率
実施例 6	D 1	30	26	16	14	360	○	0.8
実施例 7	D 2	20	16	10	8	2	△	6.2
実施例 8	D 3	18	15	10	8	2	◎	0
実施例 9	D 4	62	53	40	26	1	○～ △	3.2
比較例 12	D' - 1	0.5	0.03	0.5	0.03	2	×	82.6
比較例 13	D' - 2	1.6	0.05	1.7	0.05	1	×	52.3

表 1 から以下のことが明らかである。

（1）本発明の非水系吸収体（B 1）～（B 3）は、比較の非水系吸収体（B' - 1）～（B' - 6）に比べ、プロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン、メタノール等の極性溶媒に対する吸液量や保液量が著

しく高い。特に、電解液の溶媒等に使用されるプロピレンカーボネートや $\gamma$ -ブチロラクトン等に関しては、その差は顕著である。

(2) ポリマー構造を吸収させる溶媒の構造に近づけることにより、トルエンの様な比較的極性の低い有機溶媒に関しても吸液や保液が可能である。

表2から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の非水系ゲル(C1)～(C3)は、比較の非水系ゲル(C'-1)～(C'-8)に比べ、非水系吸収体の濃度が少量でも、 $\gamma$ -ブチロラクトンやプロピレンカーボネート等の溶媒を含有するゲル強度が高いしっかりしたゲルを作成することができる。

(2) (C1)～(C3)は、(C'-1)～(C'-8)に比べ、経日後のゲルの安定性が著しく優れている。

(3) Liイオン等を含有した(C2)、(C3)は、(C'-3)～(C'-8)に比べゲルのイオン伝導度が高い。特に、(C3)は、架橋体濃度が低くかつリチウムイオン濃度が高い系においても、ゲル強度が高いしっかりしたゲルを作成できるため、ゲルのイオン伝導度の大幅なアップが可能である。

表3から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の非水系吸収シート(D1)～(D4)は、比較のシート(D'-1)、(D'-2)に比べ、プロピレンカーボネートや $\gamma$ -ブチロラクトン等の吸液量や保液量が著しく高い。特に保液量に関しては、その差は顕著である。

(2) (D1)～(D4)は、(D'-1)、(D'-2)に比べ、シートの裏抜け性や裏抜け率が著しく低い。特にポリエチレンシートをラミネートした不織布を基材として使用した本発明の吸収シート(D3)は、

全く裏抜けしない。

(アルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物及びそれを用いた固形燃料、燃料貯蔵物)

実施例 10～12、比較例 14～19

実施例 1～3 の非水系吸収体 (B1)～(B3)、比較例 1～6 の非水系吸収体 (BA' - 1)～(BA' - 6) に、表 4 に記載の各種のアルコール系溶媒を吸収させて、本発明のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である (BA1)～(BA3)、及び比較のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である (BA' - 1)～(BA' - 6) を得た。

比較例 20

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 207 g (1 モル) とアクリル酸 72 g (1 モル) 及びジビニルベンゼン 1.8 g を水/イソプロピルアルコール (IPA) = 50/50 の混合溶液 500 g に溶解させた。

このモノマー溶液に窒素を通じて溶存酸素を低減した後、ウォーターバスを用いて、モノマー溶液を 60℃ に加熱し、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 0.6 g を 12 g のエタノールで希釈した重合開始剤溶液を滴下し重合した。生成した IPA 水溶液を含有したゲルを細分化し、水酸化ナトリウム (試薬特級) の 40% 水溶液 160 g (1.6 モル) を加えてスルホン酸のプロトンの一部をナトリウムで置換した。

ナトリウム置換したゲルを、減圧乾燥機を用いて、100ヘクトパスカルの減圧下で 120℃ で乾燥し溶媒を留去した。

乾燥物をカッターミルを用いて粉碎し、平均粒径 400  $\mu$ m の粒子状

の非水系吸収体を作成し、これにアルコール系溶媒を吸収させて、比較のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BA' - 7）を得た。

実施例 10 ～ 12 の本発明のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BA1）～（BA3）、及び比較例 14 ～ 20 の比較のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BA' - 1）～（BA' - 7）について、表 4 に記載の各種アルコール系溶媒に対する吸液量及び保液量を下記の方法で測定した。その結果を表 4 に示す。

〔吸液量及び保液量の測定〕

前記の〔吸液量の測定〕及び〔保液量の測定〕において、プロピレンカーボネートに代えて、エタノール／水の混合溶媒（混合比＝50／50、75／25、及び100／0）、メタノール、IPAに関して前記の方法と同様にして測定した。



(表 4)

実施例	用途材	エタノール／水の混合物						メタノール		イソプロパノール	
		50／50		75／25		100／0					
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 10	BA 1	300	280	200	180	150	139	220	201	120	107
実施例 11	BA 2	320	300	200	184	170	153	225	197	125	112
実施例 12	BA 3	280	250	170	152	140	127	203	170	110	98
比較例 14	BA' - 1	20	18	21	18	20	17	23	20	20	17
比較例 15	BA' - 2	23	19	21	18	20	16	22	18	19	16
比較例 16	BA' - 3	22	15	20	17	19	15	21	15	20	16
比較例 17	BA' - 4	24	14	19	17	16	14	20	14	21	13
比較例 18	BA' - 5	28	18	21	15	18	12	22	15	20	14
比較例 19	BA' - 6	5	2	2	1	2	1	2	1	1	1
比較例 20	BA' - 7	115	100	89	80	78	69	142	125	65	59

表4から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の非水系吸収体(B1)～(B3)は、比較の非水系吸収体(B'-1)～(B'-7)に比べ、メタノールやエタノール、イソプロピルアルコール等の水溶性アルコール類に対する吸液量や保液量が著しく高い。

(2) 通常、消毒剤や殺菌剤として用いられているエタノールと水との混合溶媒に対しても吸液量や保液量が著しく高い。

従って、本発明の非水系吸収体は、アルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物として、好適に使用することができる。

### 実施例13

実施例4と同様にしてイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液(ポリマー濃度：約42%)を得た。このポリマー溶液100gにエタノール/水=60/40の混合溶媒950gを添加してポリマーを溶解させ、ポリマー濃度5%の溶液を得た。

この混合溶液100gにポリグリセロールポリグリシジルエーテル(前記)0.5gを添加し、実施例4と同様にして非水系吸収体とアルコール系溶媒からなるアルコール殺菌材(BC1)を得た。

また、エタノール/水=60/40の混合溶媒950gに代えて、エタノール/水/食塩=47.5/47.5/5の混合溶媒950gを用いた以外は同様にして行い、非水系吸収体とアルコール系溶媒からなる一体ゲル化型の保冷材(BC2)を得た。

また、エタノール/水=60/40の混合溶媒950gに代えて、エタノール/水=50/50の混合燃料950gを用いた以外は同様にして行い、一体ゲル化型燃料組成物(BC3)を得た。

また、エタノール/水=60/40の混合溶媒950gに代えて、メタノール/水=50/50の混合燃料950gを用いた以外は同様にし

て行い、一体ゲル化型燃料貯蔵物（BC4）を得た。

#### 比較例 2 1

PEO（ポリエチレンオキサイド）系のアルコール系溶媒含有ゲルを作成するために、特開平6-68906号公報の実施例記載のモノマーと架橋剤である、ポリエチレングリコール（分子量：400）モノアクリレート3gとポリエチレングリコールジアクリレート2g、及び溶媒としてエタノール／水＝60／40の混合溶媒95gを混合した。

このモノマー濃度5%の溶液に、重合開始剤であるアゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル0.05gを添加し溶解した後、100mlのサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の非水系吸収体とアルコール系溶媒からなる比較の一体ゲル化型のアルコール殺菌材（BC'-1）を得た。

また、実施例13と同様にしてそれぞれの混合溶媒を用いて一体ゲル化型の保冷材（BC'-2）、燃料組成物（BC'-3）、燃料貯蔵物である（BC'-4）を得た。

#### 比較例 2 2

N-ビニルアセトアミド5g及び架橋剤としてN, N-メチレンビスアクリルアミド0.1gをエタノール／水＝60／40を5%加えた混合溶媒95gに溶解させた。

このモノマー濃度5%の溶液に、重合開始剤であるアゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.05gを添加し溶解した後、100mlのサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の非水系吸収体とアルコール系溶媒からなる比較の一体ゲル化型のアルコール殺菌材（BC'-5）を得た。

また、実施例13と同様にしてそれぞれの混合溶媒を用いて一体ゲル

化型の保冷材（BC' - 6）、燃料組成物（BC' - 7）、燃料貯蔵物である（BC' - 8）を得た。

実施例 13 で作成した本発明の一体ゲル化型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BC1）～（BC4）及び比較例 21、22 で作成した比較の一体ゲル化型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BC' - 1）～（BC' - 8）に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を前記と同じ方法で測定した。その結果を表 5 に示す。

（表 5）

実施例	用途材	アルコール系溶媒	ポリマ-濃度(%)	ゲル化の状態	
				作成直後	経日後
実施例 13	BC1	エタノール/水=60/40	5	◎	◎
	BC2	エタノール/水/食塩=47.5/47.5/5	5	◎	◎
	BC3	エタノール/水=50/50	5	◎	◎
	BC4	エタノール/水=60/40	5	◎	◎
比較例 21	BC' - 1	エタノール/水=60/40	5	△	×
	BC' - 2	エタノール/水/食塩=47.5/47.5/5	5	△	×
	BC' - 3	エタノール/水=50/50	5	△	×
	BC' - 4	エタノール/水=60/40	5	△	×
比較例 22	BC' - 5	エタノール/水=60/40	5	○	×
	BC' - 6	エタノール/水/食塩=47.5/47.5/5	5	○	×
	BC' - 7	エタノール/水=50/50	5	○	×
	BC' - 8	エタノール/水=60/40	5	○	×

表 5 から以下のことが明らかである。

（1）本発明の一体化ゲル型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物は、比較の一体化ゲル型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物に比べ、架橋体（ポリマー）の濃度が少量でも、エタノール単独やエタノールと水の混合溶媒等の溶媒を含有するゲル強

度が高く強固である。

(2) 本発明の一体化ゲル型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物は、比較の一体化ゲル型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物に比べ、経変後においても安定性が著しく優れている。

#### 実施例 1 4

実施例 6 と同様にしてイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約 4 7 %）を得た。このイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液 1 0 0 g に反応性架橋剤であるポリグリセロールポリグリシジルエーテル（デナコール 5 2 1、前記）0. 0 4 7 g を添加し混合した後、ナイフコーターを用いて、離型紙上に厚み 2 0 0  $\mu$  m の厚さでコーティングした後、1 0 0  $^{\circ}$  C の循環乾燥機を用いて、1 0 分間加熱・乾燥することにより、ポリマーの架橋を行うとともに使用したメタノールを留去した。乾燥後、ポリマーから離型紙を取り除くことにより、厚み約 8 0  $\mu$  m のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（B D 1）を得た。なお、このシート（B D 1）の目付量は約 1 0 0 g / m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 1 5

実施例 7 で得られた非水系吸収シート（D 2）をシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（B D 2）とした。

#### 実施例 1 6

実施例 9 で得られた非水系吸収シート（D 4）をシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（B D 3）とした。

## 比較例 2 3

実施例 7 で用いた不織布（アルシーマ A 0 4 0 4 W T O）をそのまま比較のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（B D ' - 1）とした。

## 比較例 2 4

実施例 9 で用いた不織布（アピール A N 0 4 0）をそのまま比較のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（B D ' - 2）とした。

## 比較例 2 5

p - スチレンスルホン酸 1 8 4 g（1 モル）に水酸化ナトリウム（試薬特級）の 4 0 % 水溶液 8 0 g（0. 8 モル）を加えてプロトンの一部をナトリウムイオン置換後、スチレン 1 0 4 g（1 モル）及びジビニルベンゼン 1. 8 g、アゾビス - 2, 4 - ジメチルパレロニトリル 0. 6 g を加え、イソプロピルアルコール 5 0 0 g に溶解させた。

このモノマー溶液に、共重合性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート 0. 1 g と重合開始剤である t - ブチルパーオキシネオデカノエート（パーブチル N D、日本油脂社製、1 0 時間半減期温度：4 6. 5℃）0. 3 g を添加した。

このモノマー溶液を厚み約 1 0 0  $\mu$ m のポリエステル不織布（ポシブル A K - 6 5 N）に浸漬し、モノマー溶液の含浸量が 3 0 0 g / m<sup>2</sup> になるようマングルを用いて不織布を絞った。

このモノマー溶液が含浸した不織布を、8 0℃ に加熱した送風を停止した順風乾燥機中に入れた所、直ちに重合が開始した。この温度で 3 0 分重合した後、送風を開始し、更に 1 時間加熱することにより、重合を完結させるとともに溶媒である酢酸エチルを留去し、比較のシート型の

アルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BD' - 3）とした。

なお、このシート（BD' - 3）の厚みは約  $250\text{ }\mu\text{m}$ 、目付量は約  $100\text{ g/m}^2$  であった。

実施例 14～16 に記載した本発明のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BD1）～（BD3）及び比較例 23～25 に記載した比較のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物である（BD' - 1）～（BD' - 3）について、各種アルコール系溶媒の吸液量及び保液量を下記の方法で測定した。その結果を表 6 に示す。

〔吸収シートの吸液量及び保液量の測定〕

前記の〔吸液量及び保液量の測定〕において、プロピレンカーボネートに代えてエタノール／水の混合溶媒（混合比＝50／50、75／25、及び100／0）、メタノール、IPAを用いて、前記の方法と同様にして各溶媒に対する吸液量、保液量を測定した。

(表 6)

実施例	用途材	イソノール／水の混合物								メタノール		イソプロパノール	
		50／50		75／25		100／0							
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 14	BD 1	70	58	60	52	55	49	60	54	55	48		
実施例 15	BD 2	35	30	30	24	25	22	30	27	25	20		
実施例 16	BD 3	120	100	105	95	95	88	125	120	98	90		
比較例 23	BD' - 1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1		
比較例 24	BD' - 2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 25	BD' - 3	15	15	20	17	19	15	21	15	20	15		



表 6 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物は、比較のシート型のアルコール殺菌材、保冷材、燃料組成物、燃料貯蔵物に比べ、エタノール単独やエタノールと水の混合溶媒等に対して著しく吸液量が高い。

(2) 通常、消毒剤、殺菌剤、保冷剤として用いられているエタノールと水との混合溶媒に対しても吸液量や保液量が著しく高い。

(アルコール殺菌剤)

#### 実施例 17

レーヨン不織布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ) / ポリエチレンフィルム ( $20 \mu\text{m}$ ) / 薄葉紙 ( $16 \text{ g/m}^2$ ) のラミネートフィルム上に、実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B1) を  $25 \text{ g/m}^2$  の割合で均一に散布し、耐油紙 ( $45 \text{ g/m}^2$ ) を重ねて  $27 \text{ mm} \times 27 \text{ mm}$  角に裁断してヒートシールし、無水エタノールに 3 時間浸漬した後、30 分間過剰の無水エタノールを水切りして、アルコール殺菌剤 (E1) を得た。

#### 実施例 18 ~ 19

実施例 17 において、非水系吸収体 (B1) に代えて、実施例 6 で得られた吸収シート (D1)、実施例 4 で得られた一体化型非水系ゲル (C1) を用いた以外は、実施例 17 と同様にしてアルコール殺菌剤 (E2)、(E3) を得た。

#### 比較例 26 ~ 28

実施例 17 において、非水系吸収体 (B1) に代えて、比較例 1 で得られた比較の非水系吸収体 (B' - 1)、比較例 23 で得られた比較のシート (BD' - 1)、比較例 24 で得られた比較のシート (BD' -

2) を用いた以外は、実施例 17 と同様にして比較のアルコール殺菌剤 (E' - 1) (E' - 2) (E' - 3) を得た。

#### 比較例 29

市販の食品鮮度保持剤アンチモールド 102 (フロイント産業社製、袋サイズ 45 mm × 65 mm) に、エタノール 0.6 g を含有させたものを比較のアルコール殺菌剤 (E' - 4) とした。

実施例 17 ~ 19 に記載した本発明のアルコール殺菌剤 (E1) ~ (E3) 及び比較例 26 ~ 29 に示した比較の殺菌剤 (E' - 1) ~ (E' - 4) に関して、下記の方法でエタノール放散試験及び静菌効果試験を行った。

#### [エタノール放散試験]

水分活性調整培地として、ポテトデキストロース 3.9 g とショ糖 7.5 g に水 100 g を加え、NaOH 水溶液で pH 調整を行ったものを用いた。この培地の水分活性を水分活性測定器 (フロイント産業社製; FWA-200) で測定したところ 0.90 であった。また、菌液は分離済みのペニシリウム ノターツム (*Penicillium notatum*) 1 白金耳を滅菌済み生理食塩水 50 ml に溶かし、この液 1 ml を滅菌済み生理食塩水 200 ml で希釈して調整した。ついで、滅菌済みシャーレ (直径 95 mm、深さ 20 mm; 栄研器材社製) に上記の菌液 1 ml を入れ、ついでこのシャーレに上記水分活性調整培地を約 50 g 流し込んだ。そしてシャーレ中にて菌液と培地を混合した後、2 時間静置して植菌シャーレを得た。

KOP フィルム (ポリ塩化ビニリデンをコーティングしたポリプロピレン) と LLDPE フィルム (直鎖状低密度ポリエチレン) とをラミネ

ートしたフィルムからなる内寸155mm×210mmの包装袋2枚を用意し、各包装袋内に、上記で得られた成型品(E1)～(E3)、(E'-1)～(E'-4)のうち何れか1個と植菌シャーレ1個を収納し、ヒートシールした。こうして得られた3つの包装袋を25℃恒温槽中に放置し、放置後1、5、10、15、20日目に下記の方法で包装袋内のエタノール蒸気濃度の測定を行った。その結果を表7に示す。

なお、上記エタノール蒸気濃度の測定は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。測定条件は以下の通りとした。

測定装置機種 ; GC-14A (FID) (島津製作所社製)

充填剤 ; PEG-20M 10%

担体 ; Chromosorb WAW DMCS

カラム ; SUS 2m×3mm

キャリアーガス ; N<sub>2</sub> 1.4 kg/cm<sup>2</sup>

H<sub>2</sub> 1.0 kg/cm<sup>2</sup>

エアー 1.0 kg/cm<sup>2</sup>

試料注入部及び検出部の温度 ; 150℃

カラム温度 ; 80℃

なお、表7においてエタノール蒸気濃度は%で示した。

(表 7)

実施例	アルコール 殺菌剤	経過日数 (日)				
		1	5	10	15	20
実施例 17	E 1	0.32	0.55	0.54	0.49	0.45
実施例 18	E 2	0.50	0.52	0.60	0.57	0.54
実施例 19	E 3	0.45	0.75	0.73	0.65	0.59
比較例 26	E' - 1	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01
比較例 27	E' - 2	0.15	0.11	0.08	0.05	0.03
比較例 28	E' - 3	0.18	0.14	0.10	0.08	0.05
比較例 29	E' - 4	0.40	0.45	0.44	0.38	0.32

## [ 静菌効果評価 ]

植菌シャーレのカビの生育状態を下記の基準で評価し、静菌効果を評価した。その結果を表 8 に示す。また、上記包装袋内に植菌シャーレのみを入れた場合の結果を比較例 30 とした。

- － : カビの生育が全く認められない。
- ＋ : わずかにカビの生育が認められる。
- ＋＋ : カビの生育が進んでいる。
- ＋＋＋ : カビの生育がかなり進んでいる。

(表 8)

実施例	アルコール 殺菌剤	1		5		10		20	
		判定	菌- 直径 (mm)	判定	菌- 直径 (mm)	判定	菌- 直径 (mm)	判定	菌- 直径 (mm)
実施例 17	E 1	—		—		—		—	
実施例 18	E 2	—		—		—		—	
実施例 19	E 3	—		—		—		—	
比較例 26	E' - 1	—		+	3	++	7	+++	14
比較例 27	E' - 2	—		+	4	++	8	+++	12
比較例 28	E' - 3	—		+	2	++	4	+++	12
比較例 29	E' - 4	—		—		—		—	
比較例 30	—	++	5	++	10	+++	13	+++	16

表 7 及び表 8 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明のアルコール殺菌剤は、従来の鮮度保持剤と比較して、エタノール放散速度が大きい。

(2) さらに、静菌効果に関しても、従来品と比較して同等またはこれを上回る性能を発揮できる。

#### (保冷剤)

##### 実施例 20

蒸気不透過性基材として、ポリエチレン (50  $\mu\text{m}$ ) / ポリエステル (12  $\mu\text{m}$ ) / アルミ箔 (7  $\mu\text{m}$ ) / ポリエチレン (12  $\mu\text{m}$ ) 積層体 (RH 50%、4.0℃、24時間のエタノールガス透過度 0.7 g/m<sup>2</sup>) を用いて保冷剤用の袋を作成した。この中に実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B 1) 1 g、食塩 5 g、50%エタノール水溶液 95 g からなるゲル状の保冷材を入れ、開口部をヒートシールして本発明の保冷剤 (F 1) を得た。

### 実施例 21、22

実施例 20 において、非水系吸収体 (B1) に代えて、それぞれ実施例 6、4 で得られた非水系吸収シート (D1)、非水系ゲル (C1) を用いた以外は、実施例 20 と同様にして本発明の保冷剤 (F2)、(F3) を得た。

### 比較例 31～33

実施例 20 において、非水系吸収体 (B1) に代えて、それぞれ比較例 1、12、8 で得られた比較の非水系吸収体 (B' - 1)、シート (D' - 1)、非水系ゲル (C' - 2) を用いた以外は実施例 20 と同様にして比較の保冷剤 (F' - 1)、(F' - 2)、(F' - 3) を得た。

実施例 20～22 の本発明の保冷剤及び比較例 31～33 の比較の保冷剤に関して、下記の方法でアルコール飛散試験及び保冷剤の耐久試験を行った。

#### [アルコール飛散試験]

各保冷剤を 40℃ に加熱して保冷剤の重量減少量を測定し、アルコール飛散量を求めて、下式によりエタノール水溶液の重量残存率を求めた。その結果を表 9 に示す。

$$\text{重量残存率 (\%)} = (\text{加熱前の保冷剤重量} / \text{加熱後の保冷剤重量}) \times 100$$

#### [保冷剤の耐久試験]

各保冷剤を、それぞれ $-30^{\circ}\text{C}$ に16時間、 $25^{\circ}\text{C}$ に8時間放置する試験を100回繰返し、離水の状況及び触感、柔軟性の評価を下記の基準で判定した。その結果を同じく表9に示す。

#### 離水性

- : 離水なし
- △ : わずかに離水
- × : 多量に離水

#### 触感

- : 触感良
- △ : 少し硬い
- × : 硬い

#### 柔軟性

- : 良く曲がる
- △ : 曲げにくい
- × : 曲がらない

(表9)

実施例	保冷剤	配合液の重量残存率(%)					離水	触感	柔軟性
		開始日	2週間後	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後			
実施例 20	F 1	100	99.99	99.99	99.99	99.99	○	○	○
実施例 21	F 2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	○	○	○
実施例 22	F 3	100	99.99	99.99	99.99	99.99	○	○	○
比較例 31	F' - 1	100	99.98	99.97	99.97	99.96	△	△	△
比較例 32	F' - 2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	△	△	×
比較例 33	F' - 3	100	99.97	99.96	99.95	99.95	×	×	×

表 9 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の保冷剤は、重量減少も起こらず、長期にわたって安定している。

(2) 本発明の保冷剤は、従来の保冷剤と比較して高濃度のエタノール／食塩水溶液の吸液力に優れており、離水も起こらず、触感、柔軟性に優れている。

(固形燃料)

#### 実施例 2 3

蒸気不透過性基材として、セロハン ( $20\mu\text{m}$ ) / ポリプロピレン ( $20\mu\text{m}$ ) / ポリエチレン ( $40\mu\text{m}$ ) 積層体 (RH 50%、 $40^{\circ}\text{C}$ 、24 時間のエタノールガス透過度  $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ) を用いて、固形燃料用の袋を作成した。この中に非水系吸収体 (B 1) 2 g、80%エタノール水溶液 98 g からなるゲル状の燃料組成物を入れ、開口部をヒートシールして本発明の固形燃料 (G 1) を得た。

#### 実施例 2 4

非水系吸収体 (B 1) に代えて、実施例 1 4 のシート (B D 1) を用いた以外は、実施例 2 3 と同様にして本発明の固形燃料 (G 2) を得た。

#### 実施例 2 5

非水系吸収体 (B 1) 及び 80%エタノール水溶液に代えて、実施例 1 3 の一体ゲル化型燃料組成物 (B C 3) を用いた以外は、実施例 2 3 と同様にして本発明の固形燃料 (G 3) を得た。

#### 比較例 3 4 ~ 3 5



非水系吸収体（B 1）に代えて、それぞれ比較例 1 の非水系吸収体（B' - 1）、比較例 2 3 のシート（B D' - 1）を用いた以外は、実施例 2 3 と同様にして比較の固形燃料（G' - 1）、（G' - 2）を得た。

#### 比較例 3 6

非水系吸収体（B 1）及び 8 0 % エタノール水溶液に代えて、比較例 2 4 のシート（B D' - 2）を用いた以外は、実施例 2 3 と同様にして比較の固形燃料（G' - 3）を得た。

#### 比較例 3 7

市販のチューブ入り固形燃料 1 0 0 g をそのまま用いて、比較の固形燃料（G' - 4）とした。

本発明の固形燃料（G 1）～（G 3）及び比較の固形燃料（G' - 1）～（G' - 4）について、下記の方法でアルコール系燃料蒸散試験及び燃焼試験を行った。その結果を表 1 0 に示す。

#### [アルコール系燃料蒸散試験]

各固形燃料を 4 0 ℃ に加熱して固形燃料の重量減少量を測定し、アルコール系燃料蒸散量を求めて、下式によりアルコール系燃料の重量残存率を求めた。

$$\text{重量残存率 (\%)} = (\text{加熱前の固形燃料重量} / \text{加熱後の固形燃料重量}) \times 100$$

#### [燃焼試験]

各固形燃料をアルミ箔製の容器に入れ、着火して燃焼時間を測定し、同時に燃焼時の状態を観察して下記の基準で評価した。

- ◎：最後まで形状を保ってきれいに燃焼する。  
 ○：途中で燃料のにじみ出しがわずかに発生する。  
 △：燃料がにじみ出し、形状がわずかに崩れる。  
 ×：燃料がにじみ出し、形状が全く保てない。

(表 10)

実施例	固形燃料	アルコール系燃料の重量残存率(%)					燃焼時間(分)	燃焼状態
		開始日	2週間後	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後		
実施例 23	G 1	100	99.99	99.99	99.99	99.99	30	◎
実施例 24	G 2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	28	◎
実施例 25	G 3	100	99.99	99.99	99.99	99.99	31	◎
比較例 34	G' - 1	100	99.98	99.97	99.97	99.96	14	×
比較例 35	G' - 2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	15	×
比較例 36	G' - 3	100	99.97	99.96	99.95	99.95	13	×
比較例 37	G' - 4	100	0	0	0	0	13	○

表 10 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の蒸気不透過性基材に収納した固形燃料は、アルコール燃料の蒸散による重量変化を起こさず、長期保存安定性に優れた固形燃料となる。

(2) 本発明の蒸気不透過性基材に収納した固形燃料は、比較の固形燃料 (G' - 1) ~ (G' - 3) 及び従来の固形燃料 (G' - 4) と比較して、多量のアルコール系燃料を保持することができるため、燃焼中に燃料がにじみ出ることなく、かつ長時間にわたる燃焼が可能となる。

(冷却ゲルシート)

## 実施例 26 ～ 28

実施例 1 ～ 3 の非水系吸収体 (B1) ～ (B3) に、それぞれ表 11 記載の各種アルコール系溶媒吸収させて、冷却ゲルシートのゲル層 (L1) ～ (L3) を得た。

## 比較例 38 ～ 44

市販の架橋ポリビニルカルボン酸アミド系吸液性樹脂 NA010 (昭和電工社製)、比較例 5 の非水系吸収体 (B' - 5)、市販の架橋ポリアクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂サンフレッシュ ST-500D (三洋化成工業社製)、市販のゼラチン、比較例 3 の非水系吸収体 (B' - 3)、比較例 6 の非水系吸収体 (B' - 6)、比較例 20 の (BA' - 7) に、それぞれ表 11 記載の各種アルコール系溶媒吸収させて、比較の冷却ゲルシートのゲル層 (L' - 1) ～ (L' - 7) とした。

本発明における冷却ゲルシートのゲル層 (L1) ～ (L3) 及び比較の冷却ゲルシートのゲル層 (L' - 1) ～ (L' - 7) について、各種アルコール系溶媒の吸液量及び保液量を前記のエタノール／水の吸液量及び保液量の測定と同様にして行った。その結果を表 11 に示す。

(表 1 1)

実施例	ゲルシート のゲル層	タリ-ル/水の混合物								タリ-ル		イリブ-ロハ-ノ-ル	
		50/50		75/25		100/0							
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 26	L 1	300	280	200	180	150	139	220	201	120	107		
実施例 27	L 2	320	300	200	184	170	153	225	197	125	112		
実施例 28	L 3	280	250	170	152	140	127	203	170	110	98		
比較例 38	L' - 1	20	18	21	18	20	17	23	20	20	17		
比較例 39	L' - 2	23	19	21	18	20	16	22	18	19	16		
比較例 40	L' - 3	22	15	20	17	19	15	21	15	20	16		
比較例 41	L' - 4	24	14	19	17	16	14	20	14	21	13		
比較例 42	L' - 5	28	18	21	15	18	12	22	15	20	14		
比較例 43	L' - 6	5	2	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 44	L' - 7	115	100	89	80	78	69	142	125	65	59		

## 実施例 29

実施例 4 と同様にして、非水系吸収体とアルコール系溶媒とからなる一体ゲル化型のゲル層（LC1）を得た。

## 比較例 45

比較例 7 と同様にして、非水系吸収体とアルコール系溶媒とからなる一体ゲル化型のゲル層（LC' - 1）を得た。

## 比較例 46

比較例 22 と同様にして、非水系吸収体とアルコール系溶媒とからなる一体ゲル化型のゲル層（LC' - 2）を得た。

上記の冷却シートのゲル層（LC1）及び比較の冷却シートのゲル層（LC' - 1）及び（LC' - 2）に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を前記と同様の方法で測定した。その結果を表 12 に示す。

（表 12）

	一体ゲル化 型ゲル層	アルコール系溶媒	ポリマ- 濃度(%)	ゲル化の状態	
				作成直後	経日後
実施例 29	LC1	イタノール/水=50/50	5	◎	◎
比較例 45	LC' - 1			△	×
比較例 46	LC' - 2			○	×

## 実施例 30 ～ 32

実施例 14、7、9 と同様にして、シート型のゲル層（LD1）～（LD3）を得た。

## 比較例 47 ～ 49

比較例 12、13、25と同様にして、比較のシート型のゲル層（LD'-1）～（LD'-3）を得た。

実施例 30～32、比較例 47～49の各シート型のゲル層に関して、表 13に記載の各種アルコール系溶媒に対する吸液量及び保液量を前記の方法で測定した。その結果を表 13に示す。

(表 13)

実施例	シート型 ゲル層	イソノール/水の混合物								イソノール		イソノール	
		50/50		75/25		100/0							
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 30	LD 1	70	58	60	52	55	49	60	54	55	48		
実施例 31	LD 2	35	30	30	24	25	22	30	27	25	20		
実施例 32	LD 3	120	100	105	95	95	88	125	120	98	90		
比較例 47	LD' - 1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1		
比較例 48	LD' - 2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 49	LD' - 3	15	15	20	17	19	15	21	15	20	15		

### 実施例 3 3

レーヨン不織布 ( $100\text{ g/m}^2$ ) に、実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B 1) を  $25\text{ g/m}^2$  の割合で均一に散布し、耐油紙 ( $45\text{ g/m}^2$ ) を重ねて  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  角に裁断してヒートシールし、エタノール水溶液 (エタノール/水 =  $60/40$ )  $5.0\text{ g}$  を吸液させて本発明の冷却ゲルシート (M 1) を得た。

### 実施例 3 4

実施例 1 4 で得られたシート (B D 1) に、エタノール水溶液 (エタノール/水 =  $60/40$ )  $5.0\text{ g}$  を吸液させて、本発明の冷却ゲルシート (M 2) を得た。

### 実施例 3 5

実施例 9 で得られた非水系吸収シート (D 4) の片面に、レーヨン不織布をアラビアゴムで接着後、非水系吸収シート (D 4) にエタノール水溶液 (エタノール/水 =  $60/40$ )  $5.0\text{ g}$  を吸液させて、本発明の冷却ゲルシート (M 3) を得た。

### 比較例 5 0

非水系吸収体 (B 1) に代えて、比較例 3 8 の比較の冷却ゲルシートのゲル層 (L' - 1) を用いた以外は、実施例 3 3 と同様にして比較の冷却ゲルシート (M' - 1) を得た。

### 比較例 5 1

シート (B D 1) に代えて、比較例 4 9 のシート型のゲル層 (L D' - 3) を用いた以外は、実施例 3 4 と同様にして冷却ゲルシート (M' - 2) を得た。



## 比較例 5 2

非水系吸収シート（D 4）に代えて、比較例 4 5 の一体ゲル型のゲル層（L C' - 1）を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして比較の冷却ゲルシート（M' - 3）を得た。

本発明の冷却ゲルシート（M 1）～（M 3）及び比較の冷却ゲルシート（M' - 1）～（M' - 3）に関して、下記の方法で冷却試験、凍結試験を行った。結果を表 1 4 に示す。

### 〔冷却試験〕

各冷却ゲルシートを 4℃の冷蔵庫中に 1 時間放置した。室内に取り出し後、ゲルシートの不織布面に温度センサー（エスベック株式会社製 RTH-1010）を設置し、表面の温度を 1 時間毎に 6 時間経過するまでサーモレコーダー（エスベック株式会社製 RS-11）で測定した。

### 〔凍結試験〕

各冷却ゲルシートを -18℃の冷蔵庫中に 24 時間放置した。室内に取り出し後、ゲルの状態を下記基準で判断した。

○：凍結していない。

△：凍結していないが、シートに柔軟性がない。

×：凍結している。

(表 1 4)

	冷却 ゲルシート	経過時間毎の温度							凍結 状態
		0 (hr)	1	2	3	4	5	6	
実施例 33	M1	4	7	10	14	18	22	25	○
実施例 34	M2	4	6	9	12	15	20	24	○
実施例 35	M3	4	8	10	13	17	21	25	○
比較例 50	M' - 1	4	15	25	25	25	25	25	△
比較例 51	M' - 2	4	15	24	25	25	25	25	×
比較例 52	M' - 3	4	15	25	25	25	25	25	×

表 1 1 ～ 1 4 から以下のことが明らかである。

- (1) 本発明の冷却ゲルシートは、長時間渡って冷却能力が持続する。
- (2) 本発明の冷却ゲルシートは、冷凍庫に保管しても凍結することなく、柔軟性に優れている。

#### (芳香材及び芳香剤)

##### 実施例 3 6 ～ 3 8

実施例 1 ～ 3 の非水系吸収体 (B 1) ～ (B 3) に、それぞれ表 1 5 記載のローズマリー系芳香性薬剤を吸収させて、芳香材 (N 1) ～ (N 3) を得た。

##### 比較例 5 3 ～ 5 9

市販の架橋ポリビニルカルボン酸アミド系吸液性樹脂 NA 0 1 0 (昭和電工社製)、比較例 5 の非水系吸収体 (B' - 5)、市販の架橋ポリアクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂サンフレッシュ ST - 5 0 0 D (三洋化成工業社製)、市販のゼラチン、比較例 3 の非水系吸収体 (B' - 3)、比較例 6 の非水系吸収体 (B' - 6)、比較例 2 0 の (BA' - 7) に、それぞれ表 1 5 記載のローズマリー系芳香性薬剤を吸収させて

、芳香材 (N' - 1) ~ (N' - 7) を得た。

実施例 36 ~ 38 の本発明の芳香材 (N1) ~ (N3)、及び比較例 53 ~ 59 の芳香材 (N' - 1) ~ (N' - 7) 中の粒子状の非水系吸収体について、各種ローズマリー系芳香性薬剤に対する吸液量及び保液量を前記の吸液量及び保液量の測定と同様にして行った。その結果を表 15 に示す。

(表 15)

	芳香材	芳香性薬液											
		1g/1-1/水/0-1' 711-の混合物						1g/1-1/0-1' 711-			IPA/0-1' 711-		
		49/49/2		59/39/2		98/0/2		95/5		95/5		95/5	
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 36	N 1	280	260	200	180	150	139	220	201	120	107		
実施例 37	N 2	270	240	200	184	170	153	225	197	125	112		
実施例 38	N 3	280	250	170	152	140	127	203	170	110	98		
比較例 53	N' - 1	20	18	21	18	20	17	23	20	20	17		
比較例 54	N' - 2	23	19	21	18	20	16	22	18	19	16		
比較例 55	N' - 3	22	15	20	17	19	15	21	15	20	16		
比較例 56	N' - 4	24	14	19	17	16	14	20	14	21	13		
比較例 57	N' - 5	28	18	21	15	18	12	22	15	20	14		
比較例 58	N' - 6	5	2	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 59	N' - 7	115	100	89	80	78	69	142	125	65	59		

### 実施例 3 9

実施例 4 と同様にして得たイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約 42%）100 g にエタノール／水／レモングラス油＝50／40／10 の混合溶媒 740 g を添加してポリマーを溶解させ、ポリマー濃度 5% の溶液を得た。この混合溶液 100 g に実施例 4 で使用したポリグリセロールポリグリシジルエーテル（前記）0.5 g を添加し、100 ml のサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を密閉して、70℃の恒温槽中で1時間加熱しゲル化させ、レモングラス油系の芳香性薬剤を吸収した本発明の一体ゲル化型芳香材（NC1）を得た。

### 比較例 6 0

比較例 7 において、溶媒としての $\gamma$ -ブチロラクトンに代えて、エタノール／水／レモングラス油＝50／40／10 の混合溶媒を用いた以外は、比較例 7 と同様にして比較の一体ゲル化型芳香材（NC' - 1）を得た。

### 比較例 6 1

比較例 2 2 において、エタノール／水＝50／50 の混合溶媒に代えて、エタノール／水／レモングラス油＝50／40／10 の混合溶媒を用いた以外は、比較例 2 2 と同様にして比較の一体ゲル化型芳香材（NC' - 2）を得た。

上記の一体ゲル化型芳香材（NC1）及び比較の一体ゲル化型芳香材（NC' - 1）、（NC' - 2）に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を前記と同様の方法で測定した。その結果を表 1 6 に示す。

(表 16)

	一体ゲル化型 芳香材	芳香性薬剤液	ポリマ- 濃度(%)	ゲル化の状態	
				作成直後	経日後
実施例 39	NC 1	エノール/水/レモン油 =50/40/10	5	◎	◎
比較例 60	NC' - 1			△	×
比較例 61	NC' - 2			○	×

## 実施例 40～42

実施例 6、7、9 で得られた非水系吸収シート (D1)、(D2)、(D4) に、それぞれ表 17 記載のヒノキ油系の芳香性薬剤を吸収させて、本発明のシート型芳香材 (ND1) ～ (ND3) を得た。

## 比較例 62～64

比較例 12、13 に用いたシート (D' - 1)、(D' - 2)、及び比較例 25 で得られたシート (BD' - 3) に、それぞれ表 17 記載のヒノキ油系の芳香性薬剤を吸収させて、比較のシート型芳香材 (ND' - 1) ～ (ND' - 3) を得た。

実施例 40～42、比較例 62～64 のシート型芳香材について、表 17 記載の芳香性薬剤を吸液させ、その吸液量及び保液量を前記と同じ方法で測定した。その結果を表 17 に示した。

(表 17)

	シート型 芳香剤	エタノール／水／ヒキ油の混合物						メタノール／ヒキ油		IPA／ヒキ油	
		49／49／2		74／24／2		98／0／2		95／5		95／5	
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 40	ND 1	70	58	60	52	55	49	60	54	55	48
実施例 41	ND 2	35	30	30	24	25	22	30	27	25	20
実施例 42	ND 3	120	100	105	95	95	88	125	120	98	90
比較例 62	ND' - 1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
比較例 63	ND' - 2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1
比較例 64	ND' - 3	15	15	20	17	19	15	21	15	20	15

#### 実施例 4 3

レーヨン不織布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ) に、実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B 1) を  $25 \text{ g/m}^2$  の割合で均一に散布し、耐油紙 ( $45 \text{ g/m}^2$ ) を重ねて  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  角に裁断してヒートシールし、芳香性薬剤液 (エタノール/水/レモングラス油 =  $60/30/10$ ) に浸漬させて芳香剤 (Q 1) を得た。

#### 実施例 4 4

実施例 1 4 で得られた非水系吸収シート (B D 1) を、芳香性薬剤液 (エタノール/水/レモングラス油 =  $60/30/10$ ) に浸漬させて、本発明の芳香剤 (Q 2) を得た。

#### 実施例 4 5

実施例 3 9 の一体ゲル化型芳香材 (N C 1) を、芳香剤 (Q 3) とした。

#### 比較例 6 5

非水系吸収体 (B 1) に代えて、比較例 5 3 の芳香材 (N' - 1) を用いた以外は、実施例 4 3 と同様にして比較の芳香剤 (Q' - 1) を得た。

#### 比較例 6 6

非水系吸収シート (B D 1) に代えて、比較例 6 4 のシート型芳香材 (N D' - 3) を用いた以外は、実施例 4 4 と同様にして芳香剤 (Q' - 2) を得た。

#### 比較例 6 7



比較例 60 の一体ゲル化型芳香材 (NC' - 1) を、比較の芳香剤 (Q' - 3) とした。

実施例 43 ~ 45 の本発明の芳香剤 (Q1) ~ (Q3) 及び比較例 65 ~ 67 の比較の芳香剤 (Q' - 1) ~ (Q' - 3) に関して、下記の方法で揮散試験を行った。

[揮散試験]

芳香剤 (Q1) ~ (Q3) 及び (Q' - 1) ~ (Q' - 3) を 50 リットルのプラスチック製デシケーターの底部中心に配置し、密閉とした。これを温度 28℃、相対湿度 60% RH に調節された恒温恒湿器中に放置した。この放置開始時から 1、2、4、8、12 週間後に開放し、期間毎の芳香剤の重量を測定し、揮散量 (mg) を測定した。その結果を表 18 に示す。

(表 18)

	芳香剤	1 週間後	2 週間後	4 週間後	8 週間後	12 週間後
実施例 43	Q1	20mg	40	85	180	300
実施例 44	Q2	18	37	75	150	240
実施例 45	Q3	15	32	65	130	200
比較例 65	Q' - 1	15	32	10	5	5
比較例 66	Q' - 2	10	5	5	3	2
比較例 67	Q' - 3	7	4	4	2	1

実施例 46

非水系吸収体 (B1) に代えて、実施例 40 のシート型芳香材 (ND1) を用いた以外は、実施例 43 と同様にして、本発明の芳香剤 (Q4) を得た。

## 実施例 4 7

非水系吸収体（B 1）に代えて、実施例 3 9 の一体ゲル化型芳香材（NC 1）を用いた以外は、実施例 4 3 と同様にして、本発明の芳香剤（Q 5）を得た。

## 比較例 6 8

非水系吸収体（B 1）に代えて、比較例 6 4 のシート型芳香材（ND' - 3）を用いた以外は、実施例 4 3 と同様にして芳香剤（Q' - 4）を得た。

## 比較例 6 9

非水系吸収体（B 1）に代えて、比較例 6 0 の一体化ゲル型芳香材（NC' - 1）を用いた以外は、実施例 4 3 と同様にして比較の芳香剤（Q' - 5）を得た。

実施例 4 6 ～ 4 7 の本発明の芳香剤（Q 4）、（Q 5）及び比較例 6 8 ～ 6 9 の比較の芳香剤（Q' - 4）～（Q' - 5）に関して、前記の揮散試験と同様にして、揮散試験を行った。その結果を表 1 9 に示す。

（表 1 9）

	芳香剤	1 週間 後	2 週間 後	4 週間 後	8 週間 後	12 週間 後	24 週間 後
実施例 46	Q - 4	15mg	30	62	135	200	420
実施例 47	Q - 5	12	25	52	100	150	320
比較例 68	Q' - 4	14	13	12	8	5	3
比較例 69	Q' - 5	6	4	4	2	1	1

表 15 ～ 19 から以下のことが明らかである。

本発明の芳香剤は、芳香性薬剤の保持量が多いため、長期間にわたって芳香揮散能力が持続する。さらに蒸気透過性基材からなる外装材に収納して使用した場合、蒸気通過量を調節できるためにさらに長期に渡って芳香効果を維持することができる芳香剤を提供できる。

(貼付材及び貼付剤)

実施例 48 ～ 50

実施例 1 ～ 3 の非水系吸収体 (B1) ～ (B3) にそれぞれ表 20 記載の経皮吸収薬剤を吸収させて、貼付材 (R1) ～ (R3) を得た。

比較例 70 ～ 76

市販の架橋ポリビニルカルボン酸アミド系吸液性樹脂 NA010 (昭和電工社製)、比較例 5 の非水系吸収体 (B' - 5)、市販の架橋ポリアクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂サンフレッシュ ST-500D (三洋化成工業社製)、市販のゼラチン、比較例 3 の非水系吸収体 (B' - 3)、比較例 6 の非水系吸収体 (B' - 6)、比較例 20 の (BA' - 7) に、それぞれ表 20 記載の経皮吸収薬剤を吸収させて、貼付材 (R' - 1) ～ (R' - 7) とした。

実施例 48 ～ 50 の本発明の貼付材 (R1) ～ (R3)、比較例 70 ～ 76 の比較の貼付材 (R' - 1) ～ (R' - 7) について、それぞれ表 20 記載の混合溶媒の吸液量及び保液量を、前記の吸液量及び保液量の測定と同様にして行った。その結果を表 20 に示す。

(表 20)

実施例	貼付材	タリ-ル/インドタジンの混合物										タリ-ル/インドタジン		インドタジン	
		50/50		75/25		25/75		95/5		95/5		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)				
実施例 48	R 1	150	140	180	160	120	109	200	181	100	87				
実施例 49	R 2	160	150	180	164	100	83	202	187	94	74				
実施例 50	R 3	140	125	170	152	90	77	203	189	88	64				
比較例 70	R' - 1	20	18	21	18	20	17	23	20	10	6				
比較例 71	R' - 2	23	19	21	18	20	16	22	18	11	5				
比較例 72	R' - 3	22	15	20	17	19	15	21	15	10	4				
比較例 73	R' - 4	24	14	19	17	16	14	20	14	12	4				
比較例 74	R' - 5	10	4	15	7	8	3	11	5	10	5				
比較例 75	R' - 6	5	2	2	1	2	1	2	1	1	1				
比較例 76	R' - 7	15	7	20	11	12	4	18	9	12	7				

## 実施例 5 1

実施例 4 と同様にして得たイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約 42 %）100 g にエタノール／水／サリチル酸メチル＝60／30／10 の混合溶媒 740 g を添加してポリマーを溶解させ、ポリマー濃度 5 % の溶液を得た。この混合溶液 100 g に実施例 4 で使用したポリグリセロールポリグリシジルエーテル（前記）0.5 g を添加し、100 ml のサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を密閉して、70℃の恒温槽中で1時間加熱しゲル化させ、サリチル酸メチル系の経皮吸収薬剤を吸収した本発明の一体ゲル化型貼付材（RC1）を得た。

## 比較例 7 7

溶媒としてのγ-ブチロラクトンに代えて、エタノール／水／サリチル酸メチル＝60／30／10 の混合溶媒を用いた以外は、比較例 7 と同様にして比較の一体ゲル化型貼付材（RC' - 1）を得た。

## 比較例 7 8

エタノール／水＝60／40 に代えて、エタノール／水／サリチル酸メチル＝60／30／10 の混合溶媒を用いた以外は、比較例 2 2 と同様にして比較の一体ゲル化型貼付材（RC' - 2）を得た。

実施例 5 1 の一体ゲル化型貼付材（RC1）及び比較例 7 7、7 8 の比較の一体ゲル化型貼付材（RC' - 1）、（RC' - 2）に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を前記と同様の方法で測定した。その結果を表 2 1 に示す。

（表 2 1）

	一体ゲル化型 貼付材	経皮吸収薬液	ポリマ- 濃度(%)	ゲル化の状態	
				作成直後	経日後
実施例 51	RC1	イタノール／水／サリチル酸メチル =60／30／10	5	◎	◎
比較例 77	RC' - 1			△	×
比較例 78	RC' - 2			○	×

#### 実施例 5 2 ～ 5 4

実施例 6、7、9 で得られた非水系吸収シート (D 1)、(D 2)、(D 4) に、それぞれ表 2 2 記載のサリチル酸メチル系の経皮吸収薬剤を吸収させて、本発明のシート型貼付材 (RD 1) ～ (RD 3) を得た。

#### 比較例 7 9 ～ 8 1

比較例 1 2、1 3 に用いたシート及び比較例 4 9 で得られたシート型のゲル層 (LD' - 3) に、それぞれ表 2 2 記載のサリチル酸メチル系の経皮吸収薬剤を吸収させて、比較のシート型貼付材 (RD' - 1) ～ (RD' - 3) を得た。

実施例 5 2 ～ 5 4 の本発明のシート型貼付材 (RD 1) ～ (RD 3)、及び比較例 7 9 ～ 8 1 の比較のシート型貼付材 (RD' - 1) ～ (RD' - 3) について、吸液量及び保液量を、前記の吸液量及び保液量の測定と同様にして行った。その結果を表 2 2 に示す。

(表 22)

実施例	シート型 貼付材	イタール/サリチル酸メチルの混合物								イタール/サリチル酸 メチルの混合物		IPA/サリチル酸 メチルの混合物	
		50/50		75/25		25/75		95/5		95/5		95/5	
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 52	RD 1	70	58	60	52	55	49	60	54	50	41		
実施例 53	RD 2	35	30	30	24	25	22	30	27	25	20		
実施例 54	RD 3	60	50	54	35	45	32	125	120	53	39		
比較例 79	RD' - 1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1		
比較例 80	RD' - 2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 81	RD' - 3	12	8	11	7	10	5	15	10	10	4		

#### 実施例 5 5

レーヨン不織布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ) に、実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B 1) を  $25 \text{ g/m}^2$  の割合で均一に散布し、耐油紙 ( $45 \text{ g/m}^2$ ) を重ねて  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  角に裁断してヒートシールし、経皮吸収薬剤 (エタノール/インドメタシン =  $50/50$ ) に浸漬させて貼付剤 (S 1) を得た。

#### 実施例 5 6

実施例 1 4 で得られた非水系吸収シート (B D 1) を、経皮吸収薬剤 (エタノール/インドメタシン =  $50/50$ ) に浸漬させて貼付剤 (S 2) を得た。

#### 実施例 5 7

実施例 5 1 の一体ゲル化型貼付材 (R C 1) を一体ゲル化型貼付剤 (S 3) とした。

#### 比較例 8 2

非水系吸収体 (B 1) に代えて、比較例 7 0 の貼付材 (R' - 1) を用いた以外は、実施例 5 5 と同様にして比較の貼付剤 (S' - 1) を得た。

#### 比較例 8 3

非水系吸収体 (B 1) に代えて、比較例 4 9 のシート型のゲル層 (L D' - 3) を用いた以外は、実施 5 5 と同様にして貼付剤 (S' - 2) を得た。

#### 比較例 8 4



比較例 77 の一体ゲル化型貼付材 (RC' - 1) を比較の貼付剤 (S' - 3) とした。

実施例 55 ~ 57 の本発明の貼付剤 (S1) ~ (S3) 及び比較例 82 ~ 84 の比較の貼付剤 (S' - 1) ~ (S' - 3) の経皮吸収薬剤の保持量について、下記の方法で行った。

[経皮吸収薬剤の保持量の測定法]

各貼付剤をアルミニウム袋に密封した後、50℃の条件下で保存し、初期、5日、10日、20日、30日後の各貼付剤中のインドメタシン含量を高速液体クロマトグラフィにて測定した。初期の含有量を1.00とした場合の相対比を表23に示す。

(表 23)

	貼付剤	経過日数				
		初期	5日	10日	20日	30日
実施例 55	S1	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99
実施例 56	S2	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98
実施例 57	S3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
比較例 82	S' - 1	1.00	0.58	0.32	0.10	0.01
比較例 83	S' - 2	1.00	0.11	0.08	0.02	0.01
比較例 84	S' - 3	1.00	0.70	0.04	0.21	0.10

実施例 58

実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B1) 5.0g、ポリビニルアルコール 2.25g、酒石酸 1.2g、濃グリセリン 20g、70% D-ソルビトール液 20g、カオリン 3.0g、エデト酸ナトリウム 0.1

g、サリチル酸メチル 1.5 g および 60% エタノール水溶液適量を均一に混合して貼付剤用膏体を得た。この膏体を不織布上に展延し、常法により貼付剤 (S 4) を得た。

#### 実施例 5 9

非水系吸収体 (B 1) の代わりに、実施例 2 の非水系吸収体 (B 2) を用いた以外は、実施例 5 8 と同様にして貼付剤 (S 5) を得た。

#### 比較例 8 5

ポリビニルアルコール 2.25 g、酒石酸 1.2 g、濃グリセリン 20 g、CMC 3.0 g、ポリアクリル酸部分中和物 5.0 g、70% D-ソルビトール液 20 g、カオリン 3.0 g、エデト酸ナトリウム 0.1 g、メタケイ酸アルミン酸金属塩 0.08 g、サリチル酸メチル 1.5 g および精製水適量を均一に混合して貼付剤用膏体を得た。この膏体を不織布上に展延し、常法により比較の貼付剤 (S' - 4) を得た。

#### 比較例 8 6

精製水の代わりに、60% エタノール水溶液を用いた以外は、比較例 8 5 と同様にして比較の貼付剤 (S' - 5) を得た。

#### 比較例 8 7

CMC の代わりに特開 2000-95678 号公報の実施例 1 で用いられている熱架橋 CMC を用い、かつ精製水の代わりに 60% エタノール水溶液を用いた以外は、比較例 8 5 と同様にして比較の貼付剤 (S' - 6) を得た。

実施例 5 8 ~ 5 9、比較例 8 5 ~ 8 7 の各貼付剤を用い、下肢痛を訴

えるパネラー（男性 5 名、女性 5 名）に適用し、下肢痛の箇所にも 1 枚貼着した。12 時間貼付した際のそれぞれの貼付剤の気持ちよさ、効き目感、肌密着性、貼付剤を剥がす時の苦痛について、下記の評価方法によって評価を行った。その結果を表 24 に示す。

〔気持ちよさ〕

貼付剤を貼着した後、1 時間後の気持ちよさを次の 3 段階で評価した。

- ：清涼感がある
- △：やや清涼感がある
- ×：清涼感なし

〔効き目感〕

貼付剤を貼着した後、12 時間後に効き目感が残っているかを次の 3 段階で評価した。

- ：効き目感あり
- △：やや効き目感あり
- ×：効き目感なし

〔肌密着性〕

貼付剤を貼着した際の肌への密着性を次の 3 段階で評価した。

- ：密着性良好
- △：わずかに剥がれた状態
- ×：密着性無く、剥がれた状態

## [剥がした際の苦痛]

貼付剤を剥がした際の苦痛を次の３段階で評価した。

○：苦痛を感じない

△：やや苦痛を感じるが、満足するレベル

×：約半分のパネラーが苦痛を感じる

(表 2 4)

	貼付剤	気持ちよさ	効き目感	肌密着性	剥がした際の苦痛
実施例 58	S4	○	○	○	○
実施例 59	S5	○	○	○	○
比較例 85	S' -4	△	×	○	△
比較例 86	S' -5	△	×	△	密着性悪く 評価せず
比較例 87	S' -6	△	×	○	△

表 2 0 ～表 2 4 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の貼付材は、シート型であっても、一体ゲル化型であっても比較の貼付材に比べて、経皮吸収薬剤の吸液量や保液量が著しく高い。

(2) 本発明の一体ゲル化型貼付材は、比較の一体ゲル化型貼付材に比べ、非水系吸収体の濃度が少量でも、経皮吸収薬剤を含有するゲル強度が高い、強固なゲル状であるため、経日後のゲルの安定性が著しく優れている。

(3) 本発明の貼付剤は、配合されている経皮吸収薬剤の経時的含量低下が抑制され、多量の経皮吸収薬剤を安定に保持することができる。

(4) 本発明の貼付剤は、経皮吸収薬剤を多量に含有することが出来るため、長期にわたり消炎、鎮痛効果等の薬剤効果を持たせることができ

る。

(殺虫剤組成物及び殺虫剤)

実施例 60～62

実施例 1～3 の非水系吸収体 (B1)～(B3) に、それぞれ表 25 記載のピレスロイド系殺虫成分を吸収させて、殺虫剤組成物 (T1)～(T3) を得た。

比較例 88～94

比較例 1～4 の非水系吸収体 (B' - 1)～(B' - 4)、「オレオソープ PW-190」(アクリルポリマー系架橋重合体; 日本触媒社製)、比較例 6 の非水系吸収体 (B' - 6)、比較例 20 の (BA' - 7) に、それぞれ表 25 記載のピレスロイド系殺虫成分を吸収させて、比較の殺虫剤組成物 (T' - 1)～(T' - 7) として得た。

実施例 60～62、比較例 88～94 の非水系吸収体について、その吸液量及び保液量を、前記の吸液量及び保液量の測定と同様にして行った。その結果を表 25 に示す。

(表 25)

実施例	殺虫剤組成物	イタノル／アリスリ (又はエム・ソリン) の混合物										イタノル／アリスリ (又はエム・ソリン)	
		50/50		75/25		25/75		50/50		50/50		吸液量 (g)	保液量 (g)
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)		
実施例 60	T 1	300	280	200	180	150	139	220	201	100	87		
実施例 61	T 2	320	300	200	184	170	153	225	197	94	74		
実施例 62	T 3	280	250	170	152	140	127	203	170	88	64		
比較例 88	T' - 1	20	18	21	18	20	17	23	20	10	6		
比較例 89	T' - 2	23	19	21	18	20	16	22	18	11	5		
比較例 90	T' - 3	22	15	20	17	19	15	21	15	10	4		
比較例 91	T' - 4	24	14	19	17	16	14	20	14	12	4		
比較例 92	T' - 5	10	4	15	7	8	3	11	5	10	5		
比較例 93	T' - 6	5	2	2	1	2	1	2	1	1	1		
比較例 94	T' - 7	15	7	20	11	12	4	18	9	12	7		

## 実施例 6 3

実施例 4 と同様にして得たイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約 42 %）100 g にフェノキシエタノール／アレスリン（又はエムペントリン）= 50 / 50 の混合溶媒 740 g を添加してポリマーを溶解させ、ポリマー濃度 5 % の溶液を得た。この混合溶液 100 g に実施例 4 で使用したポリグリセロールポリグリシジルエーテル（前記）0.5 g を添加し、100 ml のサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を密閉して、70℃の恒温槽中で1時間加熱しゲル化させ、一体ゲル化型殺虫剤組成物（TC1）を得た。

## 比較例 9 5

溶媒としてのγ-ブチロラクトンに代えて、フェノキシエタノール／アレスリン（又はエムペントリン）= 50 / 50 の混合溶媒を用いた以外は、比較例 7 と同様にして比較の一体ゲル化型殺虫剤組成物（TC' - 1）を得た。

## 比較例 9 6

エタノール／水 = 50 / 50 に代えて、フェノキシエタノール／アレスリン（又はエムペントリン）= 50 / 50 の混合溶媒を用いた以外は比較例 22 と同様にして、比較の一体ゲル化型殺虫剤組成物（TC' - 2）を得た。

実施例 6 3 の一体ゲル化型殺虫剤組成物（TC1）及び比較例 9 5、9 6 比較の一体ゲル化型殺虫剤組成物（TC' - 1）及び（TC' - 2）に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を前記と同様の方法で測定した。その結果を表 26 に示す。

(表 2 6)

	一体ゲル化 型殺虫剤組 成物	殺虫剤溶液	ポリマ- 濃度(%)	ゲル化の状態	
				作成直 後	経日 後
実施例 63	TC 1	フェノキシエタノール/ アレスリン (又はイムペントリン) =50/50	5	◎	◎
比較例 95	TC' - 1			△	×
比較例 96	TC' - 2			○	×

## 実施例 6 4 ~ 6 6

実施例 6、7、9 で得られた非水系吸収シート (D 1)、(D 2)、  
(D 4) に、それぞれ表 2 7 記載のトランスフルフリン混合溶媒を吸収  
させて、本発明のシート型殺虫剤組成物 (TD 1) ~ (TD 3) を得た。

## 比較例 9 7 ~ 9 9

比較例 1 2、1 3 に用いたシート及び比較例 2 5 で得られたシート (B D' - 3) に、それぞれ表 2 7 記載のトランスフルフリン混合溶媒を  
吸収させて、比較のシート型殺虫剤組成物 (TD' - 1) ~ (TD' - 3) を得た。

実施例 6 4 ~ 6 6 のシート型殺虫剤組成物 (TD 1) ~ (TD 3)、  
及び比較例 9 7 ~ 9 9 のシート型殺虫剤組成物 (TD' - 1) ~ (TD' - 3) について、その吸液量及び保液量を、前記の吸液量及び保液量  
の測定と同様にして行った。その結果を表 2 7 に示す。



(表 27)

実施例	シート型 殺虫剤組成 物	イタノール/トランスノールの混合物												イタノール/トランスノールの混合物			
		50/50				75/25				25/75				50/50		50/50	
		吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)	吸液量 (g)	保液量 (g)
実施例 64	TD 1	70	58	60	52	55	49	60	54	50	41	50	41	50	41	50	41
実施例 65	TD 2	35	30	30	24	25	22	30	27	25	20	30	27	25	20	30	27
実施例 66	TD 3	60	50	54	35	45	32	125	120	53	39	125	120	53	39	125	120
比較例 97	TD' - 1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
比較例 98	TD' - 2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
比較例 99	TD' - 3	12	8	11	7	10	6	15	10	10	4	15	10	10	4	15	10

## 実施例 6 7

レーヨン不織布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ) / ポリエチレンフィルム ( $20 \mu\text{m}$ ) / 薄葉紙 ( $16 \text{ g/m}^2$ ) のラミネートフィルム上に、実施例 1 で得られた非水系吸収体 (B 1) を  $400 \text{ g/m}^2$  の割合で均一に散布し、耐油紙 ( $45 \text{ g/m}^2$ ) を重ねて  $23 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  角に裁断してヒートシールし、ピレスロイド系殺虫剤成分液 [アレスリン (又はエムペントリン) / フェノキシエタノール =  $50/50$ ] に 3 時間浸漬させた後、過剰量のピレスロイド系殺虫剤成分液を水切りし、本発明の殺虫剤 (U 1) を得た。

## 実施例 6 8

実施例 6 で得られた非水系吸収シート (D 1) を、ピレスロイド系殺虫剤成分液 [アレスリン (又はエムペントリン) / フェノキシエタノール =  $50/50$ ] に 3 時間浸漬させた後、過剰量のピレスロイド系殺虫剤成分液を水切りし、本発明の殺虫剤 (U 2) を得た。

## 実施例 6 9

実施例 6 3 の一体化ゲル型殺虫剤組成物 (TC 1) を、本発明の殺虫剤 (U 3) とした。

## 比較例 100 ~ 103

非水系吸収体 (B 1) に代えて、それぞれ比較例 8 8 の殺虫剤組成物 (T' - 1)、比較例 9 7 のシート型殺虫剤組成物 (TD' - 1)、比較例 9 6 の一体ゲル型殺虫剤組成物 (TC' - 2) 又はオレオソープ P W - 190 (日本触媒社製) を用いた以外は、実施例 6 7 と同様にして、比較の殺虫剤 (U' - 1) ~ (U' - 4) を得た。

本発明の殺虫剤（U 1）～（U 3）及び比較の殺虫剤（U' - 1）～（U' - 4）に関して、下記の方法で常温揮発試験、加熱蒸散試験及び殺虫効果試験を行った。

〔常温揮散試験〕

KOPフィルム（ポリ塩化ビニリデンをコーティングしたポリプロピレン）とLLDPEフィルム（直鎖状低密度ポリエチレン）とをラミネートしたフィルムからなる内寸155mm×210mmの包装袋を用意し、各包装袋内に、上記で得られた実施例67～69、比較例100～103の殺虫剤を収納し、ヒートシールした。こうして得られた殺虫剤入りの包装袋を25℃恒温槽中に放置し、放置後1、10、30、60、90日目に下記の方法で包装袋内のエムペントリンの蒸気濃度の測定を行った。

エムペントリンの測定は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。測定条件は前記のエタノール蒸気の測定条件と同じとした。

その結果を表28に示す。表28においてエムペントリンの濃度は％で示した。

（表28）

	殺虫剤	経過日数				
		1日	10日	30日	60日	90日
実施例67	U 1	0.32	0.55	0.54	0.49	0.45
実施例68	U 2	0.50	0.52	0.60	0.57	0.54
実施例69	U 3	0.45	0.75	0.73	0.65	0.59
比較例100	U' - 1	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01
比較例101	U' - 2	0.15	0.11	0.08	0.05	0.03
比較例102	U' - 3	0.18	0.14	0.10	0.08	0.05
比較例103	U' - 4	0.40	0.45	0.44	0.38	0.32

## 〔加熱蒸散試験〕

実施例 67～69、比較例 100～103 の殺虫剤を底面の大きさが 23 mm×35 mm で高さが 10 mm のアルミ製容器充填後、大きさが 24 mm×36 mm で中央部の加熱温度が 90℃ の放熱板を配した加熱蒸散装置に、前記アルミ製容器を載置して、蒸散性能を測定した。殺虫剤成分の測定は、所定時間毎にシリカゲル充填カラムでトラップし、アセトンで殺虫剤成分を抽出後、上記のガスクロマトグラフの条件と同様の条件で分析し、アレスリン殺虫成分の時間あたりの蒸散量を求めた。表 29 に示す値は、それぞれの製剤での初期の値を 1.00 とした場合の相対比で示した。

(表 29)

	殺虫剤	経過日数				
		初期	10 日	20 日	30 日	60 日
実施例 67	U 1	1.00	1.00	1.00	0.99	0.97
実施例 68	U 2	1.00	1.00	0.99	0.97	0.95
実施例 69	U 3	1.00	1.00	0.98	0.96	0.94
比較例 100	U' - 1	1.00	0.95	0.91	0.90	0.62
比較例 101	U' - 2	1.00	0.51	0.31	0.11	0.03
比較例 102	U' - 3	1.00	0.72	0.54	0.35	0.20
比較例 103	U' - 4	1.00	0.93	0.92	0.91	0.65

## 〔殺虫試験〕

(エムペントリンの常温揮散による殺虫試験)

実施例 67～69、比較例 100～103 の殺虫剤を、内容積約 10 L のガラス製蓋付き容器に各々投入する。さらに羊毛と一緒にイガ幼虫 100 匹を約 1 L のステンレス製容器入れ、これを上記ガラス製蓋付き

容器に納めて、25℃・70%RHに保持された恒温恒湿機中に放置し、1、5、10、20、30日後に死んだイガ幼虫の匹数を測定した。その結果を表30に示す。

(表30)

	殺虫剤	経過日数				
		1日	5日	10日	20日	30日
実施例 67	U 1	10	90	100	100	100
実施例 68	U 2	15	95	100	100	100
実施例 69	U 3	12	92	100	100	100
比較例 100	U' - 1	5	10	14	18	21
比較例 101	U' - 2	1	4	5	6	7
比較例 102	U' - 3	5	20	30	35	40
比較例 103	U' - 4	10	40	60	70	80

(アレスリンの加熱蒸散による殺虫試験)

実施例67～69、比較例100～103の殺虫剤について、所定時間毎に下記の連続通気法によりアカイエカに対する仰転効果を評価した。表31に示す値は、d1、d-シス、トランス-アレスリン40mgを含有する1日用マット（従来のマット）によるアカイエカの仰転数の初期の値を1.00として、今回の実施品によるアカイエカの仰転数の相対有効比で示した。

連続通気法：内径20cm、高さ43cmのプラスチック製円筒を2段に重ね、その上に篩い目開き1mmの金網で上下に仕切った内径及びおよび高さが共に20cmの円筒（共試蚊を入れる場所）を載せ、さらに内径20cm、高さ20cmの円筒を載せる。この4段重ねの円筒を台に載せ、台の中央に加熱蒸散装置を置いて共試筒に共試蚊約20匹を放ち、時間の経過に伴う該蚊の仰転数を観察する。暴露20分後に全共

試蚊を清潔なポリエチレン容器に移し、3%砂糖水を与え、保存24時間後に死虫率を調べる。

(表 3 1)

	殺虫剤	経過日数				
		初期	10日	20日	30日	60日
実施例 67	U 1	1.48	1.45	1.44	1.38	1.21
実施例 68	U 2	1.45	1.40	1.37	1.30	1.15
実施例 69	U 3	1.47	1.41	1.32	1.21	1.12
比較例 100	U' - 1	1.24	1.15	1.08	1.02	0.51
比較例 101	U' - 2	1.49	0.53	0.23	0.12	0.03
比較例 102	U' - 3	1.29	0.87	0.52	0.28	0.15
比較例 103	U' - 4	1.24	1.17	1.13	1.12	0.52

表 2 5 ～表 3 1 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の殺虫剤組成物は、比較の殺虫剤組成物に比べ、ピレスロイド系殺虫剤成分含有エタノールやメタノール、フェノキシエタノール等の有機溶剤類に対する吸液量や保液量が著しく高い。

(2) 本発明の一体ゲル化型殺虫剤組成物は、比較の一体ゲル化型殺虫剤組成物に比べ、非水系吸収体の濃度が少量でも、ピレスロイド系殺虫剤含有エタノール等の有機溶媒を含有するゲル強度が高く強固であり、経変後のゲルの安定性が著しく優れている。

(3) 本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と比較して、同等以上の殺虫剤成分の揮散又は蒸散速度を発揮する。さらに、殺虫効果に関しても、従来品と比較して同等またはこれを上回る性能を長期に渡り発揮できる。

(燃料貯蔵物を用いた燃料電池)

#### 実施例 7 0

少なくとも一部に燃料供給バルブを備えたアルミニウム製の缶 (RH 50%、40℃、24時間のメタノールガス透過度 $0.0001\text{ g/m}^2$ ) の中に、実施例 10 で得られた燃料貯蔵物 (BA1) 中の非水系吸収体 1 g が飽和になるまで 50%メタノール水溶液を吸収させたゲル状の燃料貯蔵物を収納し、本発明の燃料貯蔵物 (H1) を得た。

#### 実施例 7 1

燃料貯蔵物 (H1) 中の非水系吸収体に代えて、実施例 14 で得られたシート型の燃料貯蔵物 (BD1) を  $5 \times 5\text{ cm}$  に裁断したものを 4 枚用いた以外は、実施例 70 と同様にして本発明の燃料貯蔵物 (H2) を得た。

#### 実施例 7 2

燃料貯蔵物 (H1) 中の非水系吸収体及び 50%メタノール水溶液に代えて、実施例 13 で得られた一体ゲル化型燃料貯蔵物 (BC4) を用いた以外は、実施例 70 と同様にして本発明の燃料貯蔵物 (H3) を得た。

#### 比較例 104

燃料貯蔵物 (H1) 中の非水系吸収体に代えて、比較例 14 の燃料貯蔵物 (BA' - 1) 中の非水系吸収体を用いた以外は、実施例 70 と同様にして比較の燃料貯蔵物 (H' - 1) を得た。

#### 比較例 105

燃料貯蔵物 (H1) 中の非水系吸収体に代えて、比較例 23 のシート

型の燃料貯蔵物（BD' - 1）を  $5 \times 5 \text{ cm}$  に裁断してそれを 4 枚用いた以外は、実施例 70 と同様にして比較の燃料貯蔵物（H' - 2）を得た。

#### 比較例 106

燃料貯蔵物（H1）中の非水系吸収体及び 50% メタノール水溶液に代えて、比較例 22 の燃料貯蔵物（BC' - 8）を用いた以外は、実施例 70 と同様にして比較の燃料貯蔵物（H' - 3）を得た。

#### 比較例 107

別途、燃料貯蔵物を作成するために、特公平 4-13828 号公報の実施例記載の方法、すなわちデキストリン 1 g を蒸留水 5 g に溶かし、これにメタノール 10 g を加えて粉末を得た。これを、実施例 70 記載のアルミニウム缶に収納し、比較の燃料貯蔵物（H' - 4）を得た。

#### 比較例 108

アルミニウム缶に代えて、ポリプロピレン不織布製の袋（RH50%、 $40^\circ\text{C}$ 、24 時間のメタノールガス透過度  $15.0 \text{ g/m}^2$ ）を用いた以外は、実施例 70 と同様にして比較の燃料貯蔵物（H' - 5）を得た。

実施例 70 ~ 72 の本発明の燃料貯蔵物（H1）~（H3）及び比較例 104 ~ 108 の燃料貯蔵物（H' - 1）~（H' - 5）に関して、下記の方法で液体燃料蒸散試験及び放電試験を行った。その結果を表 32 に示す。

[燃料電池用液体燃料蒸散試験]



各燃料貯蔵物を40℃に加熱して燃料貯蔵物の重量減少量を測定し、液体燃料蒸散量を求めて、下式により液体燃料の重量残存率を求めた。

$$\text{重量残存率 (\%)} = (\text{加熱前の燃料貯蔵物重量} / \text{加熱後の燃料貯蔵物重量}) \times 100$$

#### [放電試験]

白金黒30重量部及びポリテトラフルオロエチレン3.5重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、窒素中、300℃で30分間焼成してアノード（燃料極）を作成した。また、白金黒30重量部とポリテトラフルオロエチレン7.5重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、その片側にポリテトラフルオロエチレンの多孔性シート（防水膜）を重ね、300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧した後、窒素中300℃の温度下にて30分間焼成してカソード（空気極）を作成した。次に、上記両電極及びセパレータとして陽イオン交換膜（Du Pont社製Nafion 425）、電解液として1.5mol/lの硫酸水溶液を用い、アノードに燃料を送るライン及び燃料供給口を備えた燃料電池を作成した。

燃料供給口に実施例70～72、比較例104～108の燃料貯蔵物を装着し、燃料貯蔵物に圧力をかけながら燃料供給バルブを開き、放電電流密度40mA/cm<sup>2</sup>、運転温度を室温として燃料電池を運転し、放電時間を測定した。また、運転後の燃料漏洩の有無を目視で確認し、下記の基準で評価した。

○：燃料の漏洩なし

△：わずかに漏洩

×：漏洩し、周辺が汚染

(表 3 2)

	燃料 貯蔵物	700-ル系燃料の重量残存率(%)					放電時間	燃料漏洩の有無
		開始日	2週間後	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後		
実施例 70	H-1	100	99.99	99.99	99.99	99.99	62 時間	○
実施例 71	H-2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	58 時間	○
実施例 72	H-3	100	99.99	99.99	99.99	99.99	20 時間	○
比較例 104	H'-1	100	99.98	99.97	99.97	99.96	4 時間	×
比較例 105	H'-2	100	99.98	99.98	99.97	99.97	2 時間	×
比較例 106	H'-3	100	99.97	99.96	99.95	99.95	20 時間	×
比較例 107	H'-4	100	99.96	99.95	99.93	99.93	2 時間	△
比較例 108	H'-5	100	0	0	0	0	45 時間	○

## 実施例 7 3

上記放電試験において作成した上記燃料電池の燃料供給ラインを、実施例 1 0 の燃料貯蔵物 (B A 1) 中の非水系吸収体及びメタノール／水 = 5 0 / 5 0 の混合燃料で満たし、本発明の燃料電池 (J 1) を得た。

## 比較例 1 0 9

実施例 1 0 の燃料貯蔵物 (B A 1) 中の非水系吸収体を用いない以外は、実施例 7 3 と同様にして比較の燃料電池 (J ' - 1) を得た。

## 比較例 1 1 0

実施例 1 0 の燃料貯蔵物 (B A 1) 中の非水系吸収体に代えて、比較例 1 4 の燃料貯蔵物 (B A ' - 1) 中の非水系吸収体を用いた以外は、実施例 7 3 と同様にして比較の燃料電池 (J ' - 2) を得た。

実施例 7 3、比較例 1 0 9、1 1 0 の燃料電池について、上記の放電試験を実施した後運転を停止し、1 週間後に再運転を行った。1 週間後の再運転時における出力変動を確認し、下記の基準で評価した。その結果を表 3 3 に示す。

○：出力変動無し

△：わずかに出力変動有り

×：出力変動有り

(表 3 3)

	燃料電池	ライン充填剤	出力変動
実施例 73	J 1	H 1	○
比較例 109	J ' - 1	無し	×
比較例 110	J ' - 2	H ' - 1	×

## 実施例 7 4

上記放電試験用に作成した上記燃料電池の電極と陽イオン交換膜との間に、実施例 1 4 のシート型の燃料貯蔵物 (B D 1) を配置し、本発明の燃料電池 (K 1) を得た。

## 比較例 1 1 1

実施例 1 4 のシート型の燃料貯蔵物 (B D 1) を用いない以外は、実施例 7 4 と同様にして比較の燃料電池 (K' - 1) を得た。

## 比較例 1 1 2

実施例 1 4 のシート型の燃料貯蔵物 (B D 1) に代えて、比較例 2 3 のシート型の燃料貯蔵物 (B D' - 1) を用いた以外は、実施例 7 4 と同様にして比較の燃料電池 (K' - 2) を得た。

実施例 7 4、比較例 1 1 1、1 1 2 の燃料電池について、上記の放電試験を実施し、放電電流が  $40 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の時の電池電圧を測定した。その結果を表 3 4 示す。

(表 3 4)

	燃料電池	使用シート	電池電圧 (V)
実施例 74	K 1	B D 1	0.50
比較例 111	K' - 1	無し	0.35
比較例 112	K' - 2	B D' - 1	0.35

表 3 2 ~ 3 4 から以下のことが明らかである。

(1) 本発明の燃料電池は、ライン中の燃料もゲル化されているため、運転中止中の気泡発生や運転時の発熱による気泡発生が起こらず、再運転時にも燃料供給量の安定した燃料電池を提供できる。

(2) 本発明の燃料電池は、本発明のシート化型燃料貯蔵物を備えているためメタノールのクロスオーバーを防ぐことができ、空気極の特性低下を防止できる。そのため、電池電圧の低下がなく、高性能な燃料電池を提供できる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の非水系吸収体は以下の効果を奏する。

(i) 本発明の非水系吸収体は、従来の非水系吸収体に比べ、各種の有機溶媒に対する吸液量が著しく高いことから、極少量の添加で多量の有機溶媒をゲル化させることができる。また、保液量も高いことから、多少の圧力がかかっても、吸液した有機溶媒を排出することがない。

(i i) 本発明の非水系吸収シートは、従来のシートに比べ、有機溶媒の吸液量や保液量が著しく高く、かつ多少の圧力がかかっても吸液した有機溶媒を殆ど排出することがないため、シートの厚みやトータル面積が小さくても多量の有機溶媒を短時間で吸液／保液することができる。

(i i i) 本発明の非水系吸収シートを有機溶媒系電池やコンデンサー等の電解液の漏れ防止シート等として使用した場合、極薄い小面積のシートであっても、多量の有機溶媒を短時間で吸液／保液でき、且つシートの裏抜け性も低いため、電解液等の漏れが生じてても、電解液が他の部分を汚染したり、外部に露出したりする恐れがない。

(i v) 本発明の非水系ゲルは、非水系吸収体と有機溶媒とが一体化されており、固体燃料やゲル電池等のパッケージレスの用途にも充分対応することができる。

(v) 更に本発明の非水系ゲルは、架橋体の純分が低くてもゲル強度が高く強固であり、またリチウムイオン等の多量の電解質を含む系でもゲル化が可能であるため、導電性の高いゲルを得ることができる。

(v i) その上、架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水

系ゲルは、長期的にも極めて安定であるため、ゲルが劣化して電解液等が露出する恐れがない。

また、上記非水系吸収体等を使用した各種用途についても同様な効果を奏する。

(v i i) 本発明のアルコール殺菌材、保冷材、冷却ゲルシート、燃料組成物及びそれを用いた固形燃料、芳香材、貼付材、殺虫剤組成物、燃料貯蔵物及びそれを用いた燃料電池中の非水系吸収体は、多少の圧力がかかっても、吸液したアルコール系溶媒、燃料電池用燃料、芳香性薬剤、経皮吸収薬剤、ピレスロイド系殺虫剤成分等を排出することがない。そのため、長時間にわたってその効果（消毒・殺菌効果、保冷効果、燃焼時間、芳香効果、消炎、鎮痛効果、殺虫効果、長時間の放電等）を維持することができる。

(v i i i) シート型のアルコール殺菌剤、保冷剤、冷却ゲルシート、燃料組成物及びそれを用いた固形燃料、芳香剤、貼付剤、殺虫剤、燃料貯蔵物及びそれを用いた燃料電池は、従来のシートに比べ、アルコール系溶媒、燃料電池用燃料、芳香性薬剤、経皮吸収薬剤、ピレスロイド系殺虫剤成分等に対する吸液量が著しく高く、かつ多少の圧力がかかっても吸液した上記液体を殆ど排出することがないため、シートの厚みやトータル面積が小さくても、多量のアルコール系溶媒を短時間で吸液することができる。そのため、短時間で殺菌剤、芳香剤、貼付剤、殺虫剤等を作成することが可能となり、また、長時間に渡ってその効果を維持することができる。また、シート型アルコール殺菌剤を食品保存用シート等として使用した場合、シートの裏抜け性も低いため、アルコール系溶媒が他の部分を汚染したり、外部に露出したりする恐れがない。冷却ゲルシートは低温状態でも十分な柔軟性を保ち冷凍庫からとりだしてもそのまま使用できる。

(i x) 本発明における非水系吸収体とアルコール系溶媒、燃料電池用

燃料、芳香性薬剤、経皮吸収薬剤、ピレスロイド系殺虫剤成分とを用いて、一体化したゲルも作成可能であるため、パッケージレスの上記各種の成型品用途にも充分対応することができる。また燃料電池の場合は小型化、高性能化の要求に充分対応することができる。

(x) その上、非水系吸収体と上記溶媒や薬剤とからなる一体化ゲル型アルコール殺菌剤、保冷剤、固形燃料、燃料貯蔵物及びそれを用いた燃料電池、芳香剤、貼付剤、殺虫剤は、長期的にも極めて安定であるため、ゲルが劣化して上記液体が露出する恐れがない。

(x i) 本発明のアルコール殺菌材及び／又はアルコール殺菌剤、保冷材及び／又は保冷剤、冷却ゲルシート、燃料組成物及びそれを用いた固形燃料、燃料貯蔵物及びそれを用いた燃料電池、芳香材及び／又は芳香剤、貼付材及び／又は貼付剤、殺虫剤組成物及び／又は殺虫剤を、少なくとも一部は蒸気透過性基材からなる外装材に収納した上記各種成型品は、蒸気通過量が調節されているために長期に渡って上記溶媒、薬剤の蒸気を放散するため、各種用途に長期間好適に使用できる。また、冷却ゲルシートは低温での触感、柔軟性に優れ、人体に密着しやすい冷却ゲルシートを提供できる。この燃料貯蔵物を燃料電池用燃料として使用した場合、表面からの燃料蒸気の蒸散を防止することができるため、燃料貯蔵物の長期の保存が可能となり、また燃料の漏洩の心配もないことから取り扱いが飛躍的に容易となり、かつ燃料電池運転後の燃料漏洩の心配もないことから、持ち運びが便利な小型燃料電池用の燃料として好適である。

(x i i) 本発明の燃料電池は本体のコンパクト化が可能となり、燃料漏洩の心配もなく、かつ長時間の運転が可能であることから、携帯型の燃料電池として好適である。本発明の非水系吸収体を燃料供給ラインに備えた燃料電池は、長期の運転休止や電池運転時の発熱による気泡の発生を防ぐことができるため、燃料供給量を一定に保つことができ、出力

変動のない燃料電池を提供できる。本発明の非水系吸収体を電解質層中に備えた燃料電池は、メタノールのクロスオーバーを防止することができるため、空気極の特性低下を防ぐことができることから、高性能の燃料電池を提供できる。



## 請求の範囲

1. 分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなることを特徴とする非水系吸収体(B)。
2. 前記オニウムカチオンが第4級アンモニウムカチオンであることを特徴とする請求項1記載の非水系吸収体(B)。
3. 前記オニウムカチオンが、脂肪族系アンモニウムカチオン、イミダゾリニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンからなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の非水系吸収体(B)。
4. 前記高分子(1)のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位の含量が40～100重量%であり、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの50～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなることを特徴とする請求項1記載の非水系吸収体(B)。
5. 前記架橋体(A)において、前記オニウムカチオンによる置換が、前記高分子(1)の重合前又は重合後に行われて得られてなることを特徴とする請求項1記載の非水系吸収体(B)。
6. プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エタノール及び

メタノールから選ばれる有機溶媒に対する保液量が  $10 \text{ g/g} \sim 1,000 \text{ g/g}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系吸収体 (B)。

7. 請求項 1 記載の非水系吸収体 (B) 及び有機溶媒 (2) からなることを特徴とする非水系ゲル (C)。

8. 前記有機溶媒 (2) がアルコール系有機溶媒、グリコール系有機溶媒、カーボネート系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒類、脂肪族炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒、カルボン酸エステル系有機溶媒、ラクトン系有機溶媒、及びラクタム系有機溶媒からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 7 記載の非水系ゲル (C)。

9. 分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を  $20 \sim 100$  重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの  $30 \sim 100$  モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子 (1) を、前記有機溶媒 (2) 中に溶解し、架橋剤による架橋、紫外線・放射線の照射による架橋、加熱による架橋からなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の架橋手段を用いて架橋してなることを特徴とする請求項 7 記載の非水系ゲル (C)。

10. カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの  $30 \sim 100$  モル%がオニウムカチオンで置換されたモノマー  $20 \sim 100$  重量%、及び必要により他の共重合可能なモノマー  $0 \sim 80$  重量%を、前記有機溶媒 (2) 中で架橋剤の存在下重合させてなることを特徴とする請求項 7 記載

の非水系ゲル (C)。

1 1. 請求項 1 記載の非水系吸収体 (B)、及び不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる基材からなることを特徴とする非水系吸収シート (D)。

1 2. 分子内にカルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を 20～100 重量%含有し、且つ該カルボン酸基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの 30～100 モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子 (1) を、不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の基材に含浸及び／又は塗工した後、架橋剤による架橋、紫外線・放射線の照射による架橋、加熱による架橋からなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の架橋手段を用いて架橋してなることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水系吸収シート (D)。

1 3. カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの 30～100 モル%がオニウムカチオンで置換されたモノマー 20～100 重量%、他の共重合可能なモノマーを 0～80 重量%、及び架橋剤からなる混合溶液を、不織布、紙、織物、フィルムからなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の基材に、含浸及び／又は塗工した後、該基材を重合開始剤の使用、紫外線・放射線の照射、加熱からなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の手段を用いて重合してなることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水系吸収シート (D)。

1 4. 請求項 1 記載の非水系吸収体 (B) の形状が平均粒径 1～5, 000  $\mu\text{m}$  の粒子状であることを特徴とする非水系吸収剤 (E)。

15. アルコール殺菌材あるいはアルコール殺菌剤、保冷材あるいは保冷剤、冷却ゲルシート、固形燃料用燃料組成物あるいはそれを用いた固形燃料、芳香材あるいは芳香剤、貼付材あるいは貼付剤、殺虫剤組成物あるいは殺虫剤、又は燃料電池用燃料貯蔵物あるいはそれを用いた燃料電池の構成材料として用いられることを特徴とする請求項1記載の非水系吸収体（B）。

16. 請求項1記載の非水系吸収体（B）及びアルコール系溶媒からなることを特徴とするアルコール殺菌材あるいはアルコール殺菌剤、保冷材あるいは保冷剤、冷却ゲルシート、又は固形燃料用燃料組成物あるいはそれを用いた固形燃料。

17. 請求項1記載の非水系吸収体（B）及び芳香性薬剤からなることを特徴とする芳香材又は芳香剤。

18. 請求項1記載の非水系吸収体（B）及び経皮吸収薬剤からなることを特徴とする貼付材又は貼付剤。

19. 請求項1記載の非水系吸収体（B）及びピレスロイド系殺虫剤成分からなることを特徴とする殺虫剤組成物又は殺虫剤。

20. 請求項1記載の非水系吸収体（B）及び燃料電池用液体燃料からなる燃料電池用燃料貯蔵物又はそれを用いた燃料電池。

21. 請求項1記載の非水系吸収体（B）をゲル電解質として用いることを特徴とするリチウム電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/13471

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/44, C08J3/24, 3/28, 7/04, 7/18, H01M6/18, 6/22, 8/02, 8/06, 10/40, A61K7/46, 9/70, 47/30, A01N25/10, A01N53/00, C10L5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, C08J3/24, 3/28, 7/04, 7/18, H01M6/18, 6/22, 8/02, 8/06, 10/40, A61K7/46, 9/70, 47/30, A01N25/10, A01N53/00, C10L5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-325986 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 December, 1993 (10.12.93), Full text (Family: none)	1-9
X	JP 6-166726 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 62-262735 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 14 November, 1987 (14.11.87), Full text (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 March, 2003 (28.03.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/13471

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/44, C08J3/24, 3/28, 7/04, 7/18, H01M6/18, 6/22, 8/02, 8/06, 10/40, A61K7/46, 9/70, 47/30, A01N25/10, A01N53/00, C10L5/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, C08J3/24, 3/28, 7/04, 7/18, H01M6/18, 6/22, 8/02, 8/06, 10/40, A61K7/46, 9/70, 47/30, A01N25/10, A01N53/00, C10L5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-325986 A (三洋化成工業株式会社) 1993. 12. 10、全文 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 6-166726 A (三洋化成工業株式会社) 1994. 06. 14、全文 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 62-262735 A (和光純薬工業株式会社) 1987. 11. 14、全文 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6844